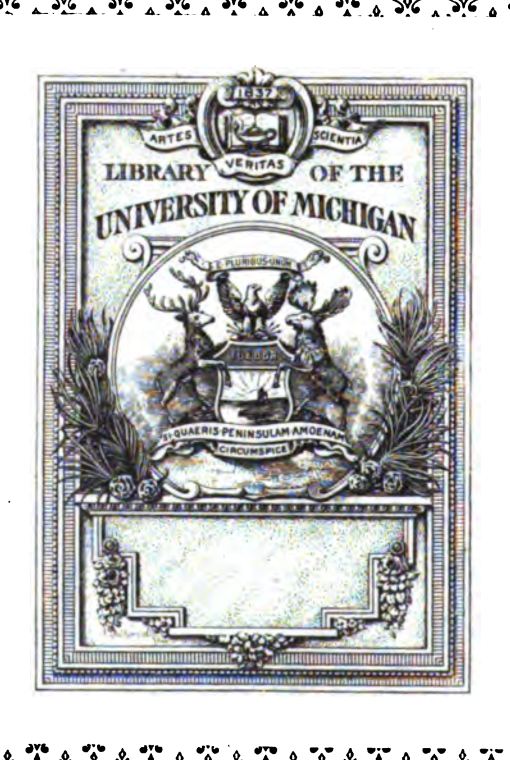
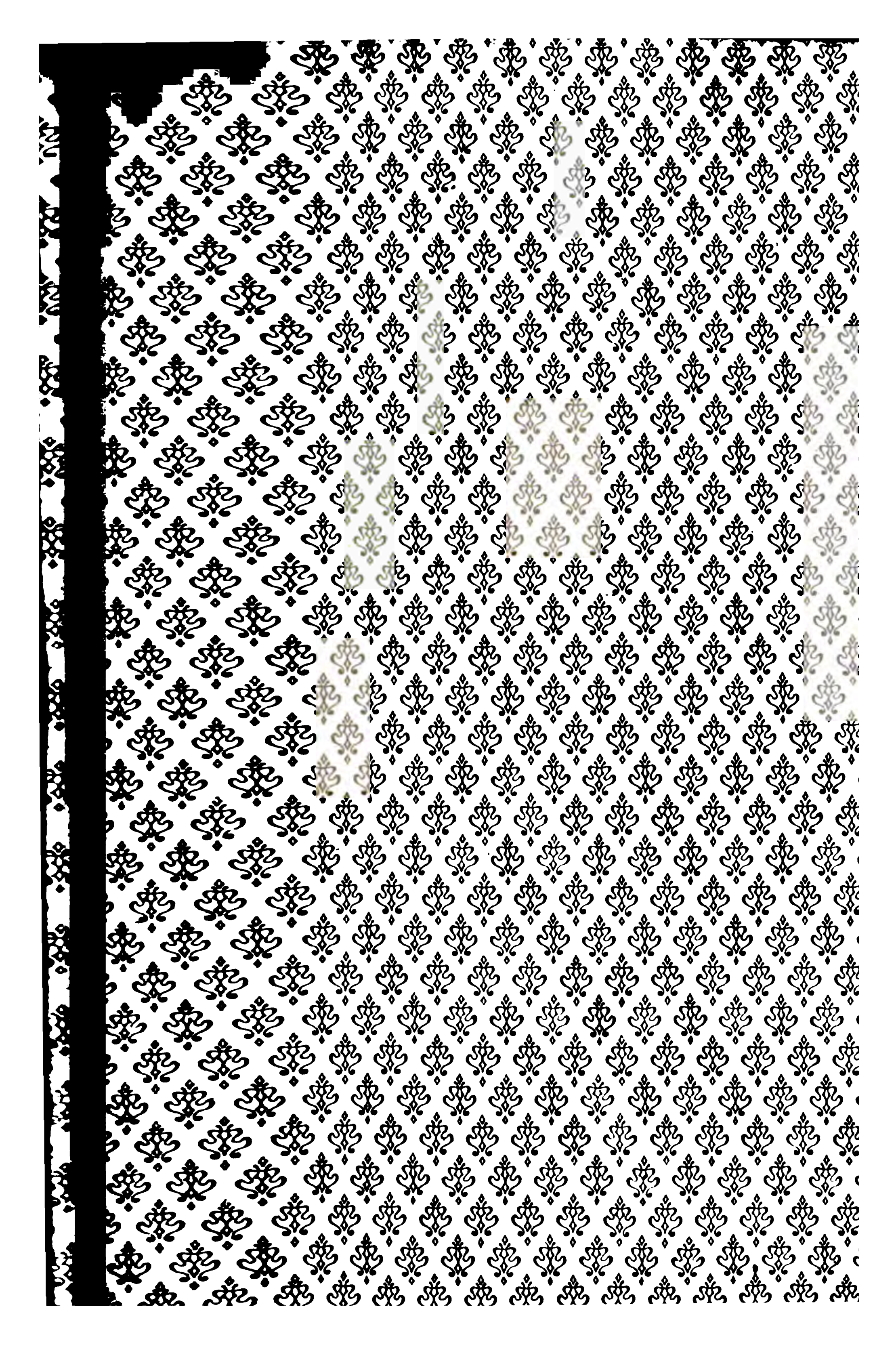

1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



JAHRES-BERICHT

ÜBER DIE LEISTUNGEN

DER

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

mit besonderer Berücksichtigung der

Elektrochemie und Gewerbestatistik

für das Jahr

1902.

XLVIII. Jahrgang oder Neue Folge XXXIII. Jahrgang.

Bearbeitet von

Dr. Ferdinand Fischer

Professor an der Universität in Göttingen.

(Jahrgang I bis XXV von R. v. Wagner.)

---

2. Abtheilung: Organischer Theil.

Mit 52 Abbildungen.

Leipzig

Verlag von Otto Wigand.

1903.

Inhalt.

I. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie.

(Seite 5 bis 291.)

(* bedeutet mit Abbildungen.)

II. Gruppe.

Kohlenhydrate, Nahrungsmittel.

(Seite 292 bis 387).

III. Gruppe.

Gährungsgewerbe.

(Seite 388 bis 464.)

IV. Gruppe.

Faserstoffe, Färberei.

(Seite 465 bis 570.)

V. Gruppe.

Sonstige organisch-chemische Gewerbe.

(Seite 571 bis 616.)

Kurze Bezeichnungen der benutzten Zeitschriften.

Acetylen (Halle)	*Acetyl.*
Analyst (The) (London)	*Anal.*
Annalen der Landwirthschaft	*Ann. Landw.*
— der Physik und Chemie (Wiedemann)	*Ann. Phys.*
— für Gewerbe und Bauwesen (Glaser)	*Ann. Glaser*
Annales agronomiques	*Ann. agr.*
— de chimie et de physique	*Ann. chim.*
— des Mines (Paris)	*Ann. min.*
— industrielles (Paris)	*Ann. ind.*
Apothekerzeitung (Berlin)	*Apoth.*
Archiv der Pharmacie	*Arch. Pharm.*
— für Hygiene	*Arch. Hygiene*
Archives de pharmacie	*Arch. ph.*
Bayrisches Brauer-Journal (Nürnberg)	*B. Brauer.*
Bayrisches Industrie- und Gewerbeblatt (München)	*Bayer. Ind.*
Berg- und hüttenmännisches Jahrbuch (Wien)	*Bergh. J.*
Berg- und hüttenmännische Zeitung (Leipzig)	*Berghzg.*
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	*Ber. deutsch.*
Blätter für Zuckerrübenbau (Berlin)	*Bl. Zucker.*
Böhmische Bierbrauer (Der)	*Böhm. Bier.*
Braunkohle	*Braunk.*
Brewer's Journal (The)	*Brew. J.*
Bulletin de l'Académie royale de Belgique	*Bull. Belg.*
— de l'Association belge des Chimistes	*Bull. Assoc.*
— de la Société chimique de Paris	*Bull. chim.*
— - - - d'Encouragement (Paris)	*Bull. encourag.*
— - - - ind. de Mulhouse	*Bull. Mulh.*
— - - - ind. de Rouen	*Bull. Rouen.*
— - - - de l'industrie minérale (St. Etienne)	*Bull. min.*
— - - Station agricole exp. de Gembloux	*Bull. Gembl.*
Bulletinul Soc. de Sciinte Fizice Bucuresci	*Bull. Fizice.*
Centralblatt für Bakteriologie, 2. Abtheil.	*C. Bakt.*
— für die Textilindustrie (Berlin)	*Centr. Text.*
Chemical News (The) (London)	*Chem. N.*
Chemikerzeitung	*Chemzg.*
Chemische Industrie (Die)	*Chem. Ind.*
Chemisches Centralblatt	*Chem. Centr.*
Chemische Revue	*Chem. Rev.*
Chemische Zeitschrift (Leipzig)	*Chem. Zft.*
Comptes rendus (Paris)	*C. r.*
Comptes rendus de la Société de l'industrie minérale (St. Etienne)	*C. miner.*
Corps gras industriels (Les)	*Corps gras*

Deutsche Bierbrauer (Der)	*D. Bierbr.*
— Chemikerzeitung	*D. Chemzg.*
— Kohlenzeitung	*D. Kohlen.*
— Zuckerindustrie (Die) (Berlin)	*D. Zucker.*
Dingler's polytechnisches Journal	*Dingl.*
Elektrochemical Industry	*Elektr. Ind.*
Elektrochemische Zeitschrift	*Elektrochem.*
Elektrotechnisches Echo	*Elektr. Echo.*
Elektrotechnische Zeitschrift (Berlin)	*Elektrotechn.*
Engineer (London)	*Engineer*
Engineering (London)	*Engineering*
— and Mining Journal (New-York)	*Eng. Min.*
Färberzeitung	*Färbz.*
Fischer's Jahresbericht ü. d. Leistungen d. chem. Technologie	*J.*
Gambrinus (Wien)	*Gambr.*
Gasmotorentechnik (Berlin)	*Gasmot.*
Gastechniker (Wien)	*Gastechn.*
Gasworld (The) (London)	*Gasw.*
Gazzetta chimica italiana	*Gazz. ital.*
Génie civil (Le) (Paris)	*Génie*
Gerber (Der)	*Gerber*
Glückauf (Essen)	*Glf.*
Hopfenlaube (Die)	*Hopfenl.*
Hopfenzeitung (Allgemeine)	*Hopfzg.*
Hydrotekt (Der) (Berlin)	*Hydr.*
Industries & Iron (London)	*Industries.*
Iron Age (The) (New-York)	*Ironag.*
Jern-Kontorets Annaler (Stockholm)	*Jernk.*
Journal des fabricants de sucre et des destillateurs	*J. sucre.*
— de pharmacie et de chimie	*J. pharm.*
— der russisch phys.-chemischen Gesellschaft	*J. russ.*
— für Gasbeleuchtung	*J. Gasbel.*
— für Landwirthschaft	*J. Landw.*
— für praktische Chemie	*J. prakt.*
— of Gaslighting	*J. Gaslight.*
— of the American Chemical Society (Easton)	*J. Amer.*
— of the Chemical and Metallurgical Society of South Africa (Johannesburg)	*J. Metall.*
— of the Chemical Society	*J. Soc.*
— of the Franklin Institute (Philadelphia)	*J. Frankl.*
— of the Society of Arts	*J. Arts*
— of the Society of Chemical Industry (London)	*J. Chemical*
— of the Society of Dyers and Colourists	*J. Colour.*
— of the Iron and Steel Institute	*J. Iron*
Landwirthschaftliche Jahrbücher (Berlin)	*Landw. Jahrb.*
— Versuchsstation (Die)	*Landw. Vers.*
Liebig's Annalen der Chemie	*Lieb. Ann.*
Metallotechnische Revue (Berlin)	*Metall. Rev.*
Milchzeitung	*Milchzg.*
Mittheilungen a. d. Königl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin	*M. Berlin.*
— des bayrischen Gewerbemuseums	*M. bayer. G.*
— der Oesterr. Versuchsstation f. Brauerei in Wien	*M. Brauer.*
— des Technologischen Gewerbemuseums (Wien)	*M. Wien.*
Monatshefte für Chemie	*Monat. Chem.*
Monatsschrift für Textilindustrie (Leipziger)	*M. Textil.*
Moniteur scientifique (Paris)	*Mon. sc.*
Montan-Industrie-Zeitung (Ungarische)	*Montan*

Oesterreichs Wollen- und Leinenindustrie	*Oesterr. Woll.*
Oesterreichische Chemikerzeitung (Wien)	*Oesterr. Chemzg.*
— Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen	*Oesterr. Bergh.*
Oesterreichisch-Ungar. Zeitschrift für Zuckerindustrie (Wien)	*Oesterr. Zucker.*
Papierzeitung (Berlin)	*Papierzg.*
Pharmaceutische Centralhalle	*Ph. Centrh.*
— Rundschau (New-York)	*Ph. Rundsch.*
— Zeitung (Berlin)	*Pharmzg.*
— — für Russland	*Ph. Russ.*
Polytechnisches Centralblatt (Berlin)	*Pol. C.*
Proc. of the Royal Soc. of London	*Proc.*
Protokolle des Petersburger polytechnischen Vereins	*Prot. Petersb.*
Revue de chimie industrielle (Paris)	*Rev. ind.*
— de chimie analytique appliquée (Paris)	*Rev. anal.*
— universelle des Mines (Lüttich)	*Rev. univ.*
Rigasche Industriezeitung	*Riga Indzg.*
School of Mines Quarterly	*School Min.*
Schwäbische Bierbrauer (Der)	*Schwäb. Bier.*
Seifenfabrikant (Der) (Berlin)	*Seifenf.*
Société industrielle du Nord de la France	*Soc. France*
Sprechsaal (Der)	*Sprechs.*
Stahl und Eisen (Düsseldorf)	*Stahleisen*
Stazioni sperimentali agrarie italiane (Rom)	*Staz. ital.*
Stevens Indicator (The) (Hoboken)	*Stevens*
Sucrerie indigène (La)	*Sucr. ind.*
— belge	*Sucr. belg.*
Sugar cane	*Sugar*
Technische Blätter (Prag)	*Techn. Bl.*
Technologiste (Le)	*Technol.*
Technology Quarterly (Boston)	*Techn. Q.*
Tekniske Forening (Copenhagen)	*Tekn. For.*
Teknisk Tidskrift	*Tekn. Tids.*
Textile Colorist (Philadelphia)	*Text. Color.*
— Manufacturer	*Text. Man.*
Thonindustriezeitung	*Thonzg.*
Transact. of the American Inst. of Mining Engineers	*Transact.*
Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch	*Trudy russk.*
Verhandlungen des Vereins zur Beförderung d. Gewerbfleisses	*Verh. Gewerbfl.*
Veröffentlichungen des Kaiserl. Gesundheitsamtes	*Ver. Gesundh.*
Vierteljahrsschrift (Deutsche) für öffentliche Gesundheitspflege	*V. öffent.*
Wasser (Das)	*Wasser.*
Weinlaube (Die)	*Weinlaube*
Western Brewer (The) (Chicago)	*West. Br.*
Wochenblatt für Papierfabrikation (Bieberach)	*W. Papier.*
Wochenschrift für Brauerei	*W. Brauer.*
Zeitschrift für angewandte Chemie	*Z. angew.*
— für analytische Chemie	*Z. anal.*
— für anorganische Chemie	*Z. anorg.*
— für Carbidfabrikation und Acetylenbeleuchtung	*Z. Carbid.*
— für physikalische Chemie	*Z. physik.*
— für physiologische Chemie	*Z. physiol.*
— für Biologie	*Z. Biol.*
— für Hygiene	*Z. Hyg.*
— für angewandte Mikroskopie	*Z. Mikrosk.*
— für öffentliche Chemie	*Z. öffentl.*
— für Farben- und Textil-Chemie	*Z. Farben.*
— für das gesammte Brauwesen	*Z. Brauw.*

Zeitschrift für Spiritusindustrie	*Z. Spirit.*
— für Zuckerindustrie in Böhmen	*Z. Böhmen*
— des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches	*Z. Zucker.*
— des Vereins akadem. geb. Zuckertechniker	*Z. akad.*
— (allgemeine) für Bierbrauerei und Malzfabrikation	*Z. Bierbr.*
— für die gesammte Kälteindustrie	*Z. Kälte.*
— für die gesammte Kohlensäure-Industrie	*Z. Kohlensäure*
— für die gesammte Textilindustrie	*Z. Textil.*
— für comprimirte und flüssige Gase	*Z. Gase*
— für Elektrochemie	*Z. Elektr.*
— des Vereins deutscher Ingenieure	*Z. Ingen.*
— des Oberschlesischen Berg- und Hüttenvereins	*Z. Oberschl.*
— für praktische Geologie	*Z. Geol.*
— der deutschen geologischen Gesellschaft	*Z. geologisch.*
— für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen	*Z. Bergh.*
— für Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel	*Z. Unters.*

Abkürzungen der Maasse, Gewichte u. s. w.

Meter	*m*	Hektokilogr. (100 k)	*hk*
Centimeter	*cm*	Kilogramm	*k*
Millimeter	*mm*	Gramm	*g*
Cubikmeter	*cbm*	Milligramm	*mg*
Hektoliter	*hl*	Hektowärmeeinh. (100 w)	*hw*
Liter	*l*	Wärmeeinheit	*w*
Cubikcentimeter	*cc*	Meterkilogramm	*mk*
Tonne (1000 k)	*t*	Pferdestärke	*Pf.*

I. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie.

Alkoholpräparate und organische Säuren.

Verfahren zur Darstellung von Dimethyl- und Diäthylsulfat von E. Merck (D. R. P. Nr. 133542) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Schwefelsäureanhydrid unter vollständigem Ausschluss von hydratischer Schwefelsäure bei einer unter 0° liegenden Temperatur auf Methyl- bez. Aethylalkohol einwirken lässt und das Reactionsgemisch im Vacuum der Destillation unterwirft. Es werden z. B. in 10 k wasserfreien Methylalkohol unter guter Kühlung und beständigem Rühren 25 k Schwefelsäureanhydrid langsam eindestillirt und die Operation so geleitet, dass die Temperatur des Gemisches stets unter 0°, am besten zwischen — 5 bis — 10°, bleibt. Das Reactionsgemisch wird dann direct im Vacuum destillirt. Die Ausbeute an reinem Dimethylsulfat beträgt 19 k und ist also nahezu quantitativ. — Oder in 10 k wasserfreien Aethylalkohol werden unter guter Kühlung 17,4 k Schwefelsäureanhydrid langsam eindestillirt, während beständig gerührt wird. Man leitet die Operation so, dass die Temperatur der Flüssigkeit stets unter 0° bleibt (— 10 bis — 20°). Schliesslich wird im Vacuum destillirt. Die Ausbeute an reinem Diäthylsulfat beträgt 7 bis 8 k, also ungefähr 50 Proc. der Theorie.

Herstellung von Chloroform. Nach J. A. Besson (D. R. P. Nr. 129237) wird Chloroform in hoher Ausbeute gewonnen, wenn man vorchlorirten Alkohol mit Chlorkalk und Alkalien unter Erwärmung behandelt. Es hat sich ferner ergeben, dass Ausbeute an Chloroform und seine Reinheit desto grösser sind, je intensivere Chlorirung der Alkohol (bis zu einem gewissen Grade) erfahren hat. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, dass durch Vorchlorirung des Alkohols intermediär Chloral, Chloralhydrat oder Chloralalkohol oder ein Gemisch dieser Verbindungen erzeugt wird, welche, ohne isolirt zu werden, in Berührung mit Chlorkalk und Alkali Chloroform entstehen lassen. Wie Parallelversuche ergeben, eignet sich zu diesem Zwecke ein mittels gasförmigen Chlors so weit vorbehandelter und gesättigter Alkohol, dass die Dichte

des Chlorirungsproductes möglichst hoch, z. B. 35° Bé. und mehr ist. 1. 100 g Alkohol wurden nach den üblichen Methoden dem Chlorirungsprocess unterworfen und das gewonnene Chlorirungsproduct mit 500 g Chlorkalk, 100 g Kalkmilch und 2000 g Wasser behandelt; die Ausbeute an reinem Chloroform schwankte bei einer Reihe von Versuchen zwischen 55 bis 58 g. — 2. 100 g Alkohol wurden chlorirt, bis das Chlorirungsproduct eine Dichte von 15° Bé. hatte. Dasselbe ergab bei der nachfolgenden Behandlung mit 500 g Chlorkalk, 100 g Kalkmilch und 2000 g Wasser eine Ausbeute von 68 bis 71 g reines Chloroform. — 3. Ein Chlorirungsproduct von der Dichte von 35° Bé., gewonnen aus 100 g Alkohol, ergab in der obigen Weise behandelt 95 bis 98 g Chloroform. — 4. Ein Chlorirungsproduct von der Dichte von 45° Bé., gewonnen aus 100 g Alkohol, ergab bei der gleichen Behandlungsweise 105 bis 108 g Chloroform. — Zur Durchführung des Verfahrens im Grossen und in ununterbrochenem Betriebe wird der als Ausgangsproduct dienende Alkohol in möglichst wasserfreiem Zustande der Einwirkung von gleichfalls möglichst trockenem Chlor nach dem Gegenstromprincip so lange ausgesetzt, bis das Chlorirungsproduct eine Dichte von 25 bis 35° Bé. erlangt hat. Dieses Product wird nunmehr der gleichzeitigen Einwirkung von Kalkmilch oder einem anderen Alkali und von Chlorkalkmilch nach dem Gegenstromprincip und in erwärmbaren Apparaten, ausgesetzt. Das Endproduct kann nun entweder in einem Condensator aufgefangen oder in geeigneten Vorrichtungen der Rectification durch Schwefelsäure unterworfen werden.

Zur Darstellung von Chloral behandelt J. A. Besson (D. R. P. Nr. 133 021) bei der Chlorirung von Alkohol das Reactionsproduct zuletzt in dampfförmigem Zustande mit feuchtem Chlor und reinigt das so gewonnene Chlorirungsproduct mit concentrirter Schwefelsäure. Die Ausführung des Verfahrens geschieht in einem Apparat, der gekennzeichnet ist durch die Anordnung eines mehrfach tubulirten Gefässes, aus welchem das Gemisch des Chlorirungsproductes mit unverbrauchtem Chlor zu Condensationsvorlagen geführt wird, die ihrerseits wieder mit einem geheizten Gefäss zur ununterbrochenen Behandlung des Rohproductes mit concentrirter Schwefelsäure in Verbindung stehen.

Zur Darstellung der niederen Chlormethylalkyläther lässt E. Wedekind (D. R. P. Nr. 135 310) mit Chlorwasserstoff gesättigten Methyl-, Aethyl- oder Propylalkohol auf Trioxymethylen bei Gegenwart eines Condensationsmittels einwirken. 320 g Methylalkohol werden unter guter Kühlung mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt und darauf in einer grossen Reibschale mit 300 g Trioxymethylen portionsweise angerieben. Dieses Gemenge wird dann in einen Kolben zurückgespült und einige Zeit bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Darauf wird am absteigenden Kühler langsam erwärmt, wobei das noch vorhandene Trioxymethylen allmählich verschwindet. Das stark rauchende Destillat wird unter Abschluss von Luft und Feuchtigkeit aufgefangen und mehrmals rectificirt (Siedep. 50 bis 60°).

Die Darstellung der homologen Chlormethyläther (aus Aethyl- bez. Propylalkohol) erfolgt sinngemäss; nur empfiehlt es sich, die Reaction durch Zugabe von etwas Chlorzink zu erleichtern. — Chlormethyläthyläther $Cl.CH_2.O.C_2H_5$ siedet bei 70 bis 80°, Chlormethylpropyläther $Cl.CH_2.O.C_3H_7$ siedet bei 105 bis 110°. Die Monochlormethyläther mischen sich zwar an sich nicht mit Wasser, werden aber von letzterem (schon beim Schütteln in der Kälte) äusserst schnell zersetzt unter Entwickelung von gasförmigem Formaldehyd; nebenher bilden sich Salzsäure und der betreffende Alkohol. Es ist daher die Anwendung der Chloräther für medicinische Zwecke in Aussicht genommen.

Die Trennung der Amylalkohole des Fuselöles durch Krystallisation der Baryumamylsulfate beschreibt W. Marckwald (Ber. deutsch. 1902, 1595).

Zur Gewinnung von Essigsäure aus rohem oder theilweise gereinigtem Holzessig scheidet G. Glock (D. R. P. Nr. 130439) durch Zusatz von sauren Sulfaten der Alkalien den Theer ab und destillirt die Lösung fractionirt. — Bei der ersten Destillation sieht man des hohen Theergehaltes wegen weniger auf Concentration als auf Reinigung der Holzessigsäure. Man löst in einem geeigneten Gefäss unter Erwärmen in 2 Th. Holzessig nur 1 bis 2 Th. Bisulfat. Nachdem sich der Theer abgeschieden hat, wird die klare, nöthigenfalls filtrirte Lösung in eine Destillirblase, die weder Colonne noch Condensator hat, sondern direct mit dem Kühler verbunden ist, einlaufen gelassen. Nun wird die Flüssigkeit bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck destillirt und das Destillat in Fractionen aufgefangen. Die Destillation wird abgebrochen, wenn fast nichts mehr übergeht oder der Blaseninhalt stark schäumt. Das Schäumen hat seinen Grund darin, dass bei fortschreitender Destillation der vorher noch gelöste Theer sich aus der concentrirter werdenden Bisulfatlösung ausscheidet. Der Blaseninhalt wird alsdann in das Lösegefäss zurückbefördert und noch heiss mit einer neuen Portion rohen Holzessigs vermischt, deren Menge gleich ist der abdestillirten Menge. Der während der Destillation ausgeschiedene Theer scheidet sich zusammen mit dem Theer der neuen Portion Holzessig ab, so dass jedesmal nur eine Trennung vom Theer nothwendig ist. Nachdem diese erfolgt ist, wird die Blase wieder beschickt und der Inhalt destillirt, und dieser Vorgang beständig wiederholt. Dasselbe Bisulfat kann beliebig oft verwendet werden. — In ganz ähnlicher Weise wird die erhaltene einmal destillirte Säure weiter verarbeitet, indem von einer Anzahl Operationen die Fractionen gleicher Concentration vereinigt und in eine Destillirblase eingefüllt werden. Je nach dem Gehalt an Essigsäure wird die 1- bis $2^1/_2$fache Menge Bisulfat zugefügt. Ist hierbei die Theerabscheidung nur gering, so genügt es, eine Trennung vom Bisulfat erst vorzunehmen, wenn er sich durch mehrere Operationen angesammelt hat. Die Anwesenheit einer geringen Menge Theer wird als unbedenklich angesehen, weil er nach der Abscheidung aus der Lösung nicht mehr in wesentlicher Menge mit Wasserdampf überdestillirt. Der Blasen-

inhalt wird der Destillation unterworfen und das Destillat wieder fractionirt aufgefangen. Diese Operationen, die Vereinigung der Fractionen gleicher Concentration und deren fractionirte Destillation mit Bisulfat werden so lange fortgesetzt, bis die gesammte Säuremenge in concentrirte Säure von 60 bis 70 Proc. und in dünne Säure von 0 bis 2 Proc. geschieden ist. Diese Trennung wird bei 10proc. Säure durch etwa zweimalige Destillation, auf die ursprüngliche Menge berechnet, erreicht. Säure von 10 Proc. liefert als erste Fraction solche von 35 bis 40 Proc., diese bei einer weiteren Destillation solche von 60 bis 75 Proc. Dünne Säure, die eine Concentration nicht mehr lohnt, wird am besten auf essigsaure Salze verarbeitet. Durch die wiederholte Destillation mit Bisulfat wird die Säure theerfrei und direct für technische Zwecke verwendbar. Zu Genusszwecken ist sie wegen des Gehaltes an homologen Fettsäuren noch nicht zu verwenden. Ihre Weiterverarbeitung auf chemisch reine Säure und Eisessig geschieht auf bisher übliche Weise.

Die Gewinnung von concentrirter reiner Essigsäure aus essigsauren Salzen und Mineralsäuren von R. Jürgensen und A. Bauschlicher (D. R. P. Nr. 127 668) ist gekennzeichnet durch die Abscheidung der in dem aus dem Zersetzungsapparat entweichenden rohen Dampfgemisch enthaltenen empyreumatischen Stoffe vor der Verdichtung der Säuredämpfe und die nachfolgende wiederholte Anwendung der differentiellen Fractionirung und fractionirten Condensation auf das von den empyreumatischen Stoffen befreite Gemisch flüchtiger Säuredämpfe in continuirlichem Arbeitsgange. — Man lässt die Essigsäuredämpfe, die man zweckmässig aus dem Zersetzer absaugt, zunächst durch einen Scheideapparat gehen, dessen Mantelfläche so gross ist, dass dieselbe eine nur für die Verdichtung der empyreumatischen Stoffe gerade hinreichende Kühlung bewirkt. Die Dämpfe werden aus dem Zersetzungsapparate durch den Abscheider hindurch abgesaugt, wobei ein Controlapparat die Stärke der jeweiligen Absaugung anzeigt; durch schwaches Absaugen zu Anfang des Processes und allmählich stärkeres Absaugen der Dämpfe gegen Ende der Dämpfeentwickelung wird erreicht, dass das Product aus der Menge und der Geschwindigkeit, mit welcher die Dämpfe den Abscheider durchziehen, nahezu unverändert bleibt, so dass stets die gleiche Dampfmenge bei gleicher Kühlfläche der fractionirenden Wirkung der letzteren in der Zeiteinheit unterliegt. Würde die Absaugung nicht zuverlässig arbeiten, so würde doch der Abscheider stets in der erforderlichen Weise richtig wirken, da im Anfang und gegen die Mitte des Processes ein starker, rascher Dampfstrom mit viel Essigsäure und wenig Empyreuma übergeht, somit auf die gesammte durchgehende Dampfmenge die Kühlfläche stets genügt, um das wenige Empyreuma zu condensiren, während gegen Ende der Operation sich nur mehr ein schwacher Dampfstrom entwickelt, mit weniger Essigsäure und viel Empyreuma in der Zeiteinheit, so dass auf die gesammte durchgehende Dampfmenge die Kühlfläche stets genügt, um bei dem langsamen Dampfdurchgang das jetzt stark auftretende Empyreuma zu condensiren.

Das Product der im ersten und zweiten Fall vom Kühler aufgenommenen Wärme bleibt stets das gleiche. Die auf diese Weise von den empyreumatischen Stoffen befreiten Dämpfe treten in eine Kühlvorrichtung, deren Kühlwasser auf 80 bis 95° gehalten wird. Bei dieser Temperatur findet nur eine Verdichtung von concentrirter Essigsäure statt, welche ununterbrochen in einen kleinen Apparat eintritt, aus dem sie unter geringer Wärmezufuhr neuerdings in Dampfform abgesaugt wird, um in analoger Weise wiederholt der Fractionirung unterworfen zu werden und schliesslich als wasserhelle Essigsäure von 85 bis 95 Proc. Monohydrat in der Vorlage zu erscheinen. Die Menge derselben beträgt 75 bis 80 Proc. der Gesammtausbeute aus Essigsäure. Die bei diesen Fractionirungen nicht condensirten Dämpfe, welche sämmtliche Verunreinigungen enthalten, werden in einem Kühler verdichtet und liefern eine Säure von 40 bis 50 Proc. Monohydrat.

Zur Gewinnung von Essiggeist aus Holzsägemehl empfiehlt P. Schneider (D. R. P. Nr. 132 679) an Stelle der nach Pat. 107 224 neben den Rührflügeln angewendeten Schnecke schräg gestellte Rühr- und Transportflügel.

Zur Darstellung von Fettsäureanhydriden, insbesondere von Essigsäureanhydrid aus fettsauren Salzen und Chlorschwefel erhitzt H. Kessler (D. R. P. Nr. 132 605) das Gemisch des fettsauren Salzes mit Chlorschwefel im Vacuum am Rückflusskühler und destillirt nach beendigter Umsetzung das gebildete Anhydrid im Vacuum ab. Auf 805 k Natriumacetat lässt man in einem mit Rührwerk und Dampfheizung versehenen gusseisernen Kessel langsam 500 k Chlorschwefel (SCl_2) einwirken (oder das gewöhnliche Handelsproduct S_2Cl_2, enthaltend die entsprechende Menge SCl_2) unter beständigem Umrühren. Nachdem alles Schwefelchlorid zugeflossen ist, erwärmt man mit grosser Vorsicht und setzt dann äusserst langsam das Vacuum auf und erhitzt jetzt am Rückflusskühler, indem man mit grosser Vorsicht langsam höher erwärmt. Nach kurzer Zeit (5 bis 6 Stunden) ist so alles Acetylchlorid mit der angegebenen Menge Natriumacetat in Essigsäureanhydrid umgewandelt und nun wird mit dem höchsten Vacuum abdestillirt. — Will man ein anderes Anhydrid der Fettsäuren herstellen, z. B. Propionsäure- oder Buttersäureanhydrid, so wird das entsprechende wasserfreie Salz, propionsaures Natron oder buttersaures Natron mit der entsprechenden Menge Schwefelchlorid unter den erwähnten Bedingungen behandelt.

Der Apparat zur Herstellung von Aceton aus essigsauren Salzen von F. H. Meyer (D. R. P. Nr. 134 977) besteht aus einer durch eine beliebige Feuerung indirect von aussen beheizten Retorte, in welcher sich ein ein- und ausschiebbarer Wagen mit Lagerblechen befindet, auf welchen das Rohmaterial in dünnen Schichten ausgebreitet wird. Durch die Einbringung der isolirt gelagerten Producte in die indirect beheizte Retorte wird jede directe Berührung derselben mit überhitzten Metallflächen und das dadurch hervorgerufene Verbrennen

derselben vermieden, es wird auch die Heizfläche vergrössert, so dass der Abtrieb leicht und schnell verläuft. Diese Anordnung des Destillirgutes erspart die bisher bei der Acetonfabrikation aus holzessigsaurem Kalk verwendeten Rührwerke, welche während des Processes den essigsauren Kalk zu einem feinen, leicht verstäubbaren Pulver zermahlen, welches ins Destillat mit übergeht, Verluste bedingt, und dessen Entleerung nach erfolgtem Abtrieb für die Arbeiter und für die Umgebung grosse Belästigungen durch Geruch und den mehlartigen Staub hervorruft.

Verfahren zur Darstellung gemischter Anhydride aus Salpetersäure und Essigsäure oder deren höheren Homologen von A. Pictet (D. R. P. Nr. 137 100) besteht darin, dass man die betreffende Fettsäure oder deren Anhydrid mit Salpetersäure oder deren Hydraten behandelt und das Product fractionirt destillirt. 100 Th. (1 Mol.) Essigsäureanhydrid werden langsam zu 80 Th. (1 Mol.) Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42 hinzugefügt, wobei lebhafte Reaction eintritt. Wenn man das so erhaltene Product fractionirt, so geht bei 127,7° (730 mm Druck) die grösste Menge über, welche reine Diacetylorthosalpetersäure $(CH_3COO)_2N(OH)_3$ ist. — Dieselbe Verbindung bildet sich auch, wenn man Essigsäure mit Salpetersäure oder deren Hydrate in beliebigen Verhältnissen mischt und das Product fractionirt. Die beste Ausbeute erhält man natürlich bei Anwendung von 2 Mol. Eisessig und 1 Mol. stärkst concentrirter oder rauchender Salpetersäure (vom spec. Gew. 1,52). Die Umsetzung findet unter Wärmeentwickelung nach Gleichung 2 statt und liefert eine Acetylsalpetersäure, welche mit der vorstehenden identisch ist.

Zur Gewinnung von Ellagsäure behandelt man nach A. Heinemann (D. R. P. Nr. 133 458) die Rohstoffe zunächst mit siedendem Wasser, erhitzt den Extractionsrückstand mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt und entzieht dem jetzt freie Ellagsäure enthaltenden Rückstande letztere. Dies geschieht beispielsweise in der Weise, dass man den aus 60 k Dividivischoten erhaltenen Rückstand nach dem Entfernen der Schwefelsäure mit einer Lösung von etwa 16 k Aetznatron in 3 hl Wasser kocht, filtrirt, mit heissem Wasser auswäscht, das Natronsalz durch Zusatz von 15 bis 20 k Salmiak in das unlösliche Ammonsalz umwandelt, dieses mit Wasser wäscht und dann daraus mittels Mineralsäure die freie Ellagsäure abscheidet.

Nach dem ferneren D. R. P. Nr. 137 033 extrahirt man die die Säure enthaltenden Rohstoffe zunächst mit siedendem Wasser, kocht den gewonnenen Auszug auf das spec. Gew. von etwa 1,2 ein und isolirt die auskrystallisirte Säure durch Absaugen oder Ausschleudern.

Nach dem ferneren D. R. P. Nr. 137 034 geht dabei die gesammte Ellagsäure aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand über und trennt sich in dieser Form vollständig von der Flüssigkeit. Weitere Versuche haben ergeben, dass ein Einkochen des wässerigen Gerbstoffauszuges auf die Dichte von 1,2 nicht unbedingt nothwendig ist, um alle

gelöste Ellagsäure in krystallinischer Form zur Ausscheidung zu bringen, sondern dass mit einem anhaltenden Kochen des Auszuges bereits der gleiche Erfolg erreicht wird. Beim mehrstündigen Kochen eines amorphe Ellagsäure in gelöstem Zustande enthaltenden Auszuges geht nämlich die Säure völlig in krystallinische Form über, in der sie in der Flüssigkeit völlig unlöslich ist. Zweckmässig vermeidet man es, die Flüssigkeit weiter einzukochen als bis auf die Dichte 1,2, da bei höherer Dichte die Filtration mit Schwierigkeiten verbunden ist.

Zur Umwandlung von Tannin in Gallussäure will A. Calmette (D. R. P. Nr. 129 164) Extracte der tanninhaltigen Rohstoffe mit einer Reincultur des Pilzes Aspergillus gallomyces besetzen und unter Zuführung von sterilisirter Luft in den unteren Theil der Flüssigkeit beständig rühren, so dass das Wachsthum sich möglichst innerhalb der Flüssigkeitsmasse vollzieht, d. h. Wachsthum an freier Luft möglichst vermieden wird. Es gelingt auf diese Weise, den Tanningehalt in praktischem Sinne quantitativ in Gallussäure überzuführen. — Zur Reincultur von Aspergillus gallomyces wird in eine im Autoclaven sterilisirte 10proc. Tanninlösung ein Stückchen Gallapfel gegeben; nach etwa 48stündigem Stehen beobachtet man eine reichliche Pilzentwickelung, in welcher Aspergillus niger und Penicillium glaucum überwiegen; man lässt etwa 5 bis 6 Tage in der Wärme stehen, wonach sich in der schwarzen und grünen Masse Inselchen von weisslicher Farbe zeigen. Mit einem durch die Flamme gezogenen Platindraht hebt man diese Inselchen aus und verpflanzt sie in eine 10proc. Tanninlösung. Mit der sich entwickelten Cultur verfährt man in gleicher Weise. Bei sorgfältigem Verfahren gelingt es, durch zwei- bis dreimalige Verpflanzung eine Reincultur des Aspergillus gallomyces zu erhalten. — An Stelle der Reincultur kann auch das Enzym treten, doch scheint nach den bisherigen Erfahrungen der erstere Weg der zweckmässigere zu sein. — Der klare tanninhaltige Extract, dessen Concentration sich nach der Natur des Rohmaterials richtet, wird in einen aseptischen, mit kräftigem Rührwerk und Vorrichtung zur Einführung von Luft in seinen unteren Theil versehenen Bottich gefüllt, zunächst durch Einleiten von Dampf von 100° sterilisirt, dann kräftig vermittels sterilisirter (durch Watte filtrirter) Luft gelüftet und durch Aussenkühlung auf 35 bis 42° herabgekühlt, auf welcher Temperatur man den Bottich während des weiteren Verfahrens erhält. Nun besetzt man mit der Reincultur und überlässt die Flüssigkeit unter beständigem kräftigen Rühren und fleissigem Einführen von sterilisirter Luft in ihren unteren Theil der Gährung. Ergibt die von Zeit zu Zeit vorzunehmende Probenahme, dass die Flüssigkeit frei von Tannin ist, so unterbricht man die Gährung. Die gebildete Gallussäure wird in der üblichen Weise durch Concentration der Lösung und Auskrystallisiren für sich gewonnen. — Benutzt man reine Tanninlösungen, so versetzt man dieselben mit ein wenig Glukose und Maltopepton oder Malzauszug unter Zugabe einer spurenhaften Menge eines Kalium- oder Calciumsalzes.

Weinsäurebestimmung in weinsäurehaltigen Rohstoffen besprechen C. Ehrmann und H. Lovat (Oesterr. Chemzg. 1902, 122).

Cyanverbindungen.

Zur Gewinnung von gereinigtem, geschmolzenem Cyanid wird nach Angabe der Stassfurter chemischen Fabrik vorm. Vorster & Grüneberg (D. R. P. Nr. 128 360) für das Schmelzen des durch Synthese oder sonstwie gewonnenen Rohcyanids ein hoher, schachtartiger Tiegel gewählt, welcher von allen Seiten in geeigneter Weise durch äusseres Feuer erhitzt werden kann. Unten in der Nähe des Abflussloches ist der Tiegel durch ein mit Filter versehenes Netz oder Sieb aus entsprechend feuerfestem Stoff quer in zwei Abtheilungen getheilt: eine sehr hohe obere und eine niedrigere untere. Beim Betriebe wird die ganze obere Abtheilung mit Stücken oder Krystallpulver aus Rohcyanid gefüllt und dann durch äussere Feuerung geheizt. Sobald das Cyanid schmilzt, sickert es nach unten und filtrirt durch das mit geeignetem Filter versehene Sieb in die untere Kammer, während die Fremdkörper auf dem Filter zurückbleiben und dessen filtrirende Wirkung noch erhöhen. Durch Nachfüllen von Rohcyanidstücken oder Krystallpulver wird dafür Sorge getragen, dass das in dem unteren Theile schmelzende Cyanid durch ungeschmolzenes stets vor der directen Berührung mit der äusseren Luft geschützt ist. Auf den Tiegel setzt man noch einen cylindrischen Trichter, welcher eine Fortsetzung des Tiegels bildet und mit nicht geschmolzenem Cyanid gefüllt wird, um so die ungeschmolzene Cyanidschicht über der geschmolzenen zu erhalten, ohne dass man zu oft Cyanid nachzufüllen braucht. Aus der unteren Kammer fliesst das reine Cyanid in passende Formen, in welchen es rasch erstarrt.

Zur Brikettirung von Cyankalium wird nach derselben Fabrik (D. R. P. Nr. 129 863) Cyankalium mit Cyannatrium gemischt und dann einem hohen Drucke ausgesetzt. Der geringe, in der Mischung vorhandene Wassergehalt genügt, um das im Vergleich zum Cyankalium viel leichter lösliche Cyannatrium durch die beim Brikettiren momentan hervorgerufene Wärme ganz oder theilweise in Lösung zu bringen und auf diese Weise die einzelnen Krystallkörner so fest mit einander zu verkitten, dass nach dem vollständigen Trocknen und Erkalten Briketts von grosser Dichte und Festigkeit erhalten werden.

Zur Darstellung von wasserfreiem Cyannatrium aus wässerigen Lösungen erfolgt nach derselben Fabrik (D. R. P. Nr. 130 284) die Verdampfung der Cyannatriumlösung in Gegenwart von Cyankalium. Cyannatrium krystallisirt abweichend von dem sich aus wässeriger Lösung stets wasserfrei ausscheidenden Cyankalium mit 2 Mol. Wasser. Der Entfernung dieses Krystallwassers oder der directen Abscheidung des wasserfreien Cyannatriums aus der wässerigen Lösung stellen sich im Grossbetriebe erhebliche Schwierigkeiten entgegen, durch

welche die Verwerthung des auf nassem Wege dargestellten Salzes in hohem Maasse erschwert wird. Es wurde nun gefunden, dass sich diese Schwierigkeiten überwinden lassen, wenn man nicht Werth darauf legt, ein cyankaliumfreies Cyannatrium zu gewinnen. Verdampft man nämlich in geeigneter Weise möglichst reine Lösungen von Cyannatrium und Cyankalium in beliebigen Mischungsverhältnissen, dann fallen bei zunehmender Concentration wasserfreie Salzgemenge von Cyankalium und Cyannatrium aus. Wenn man dafür sorgt, dass Cyankalium stets im grossem Ueberschuss, mindestens aber im Verhältniss von 2 Mol. KCN und 1 Mol. NaCN vorhanden ist, dann fällt stets ein diesem Verhältnisse annähernd zusammengesetztes wasserfreies Salz mit einem Cyangehalte von etwa 43,5 Proc. aus. Durch grösseren oder geringeren Zusatz von Cyannatrium lässt sich dieser Procentsatz erhöhen oder vermindern. Diese Eigenschaft des Cyannatriums, in Gegenwart von Cyankalium leicht ohne Krystallwasser auszufallen, lässt sich in der Praxis verwerthen, um den Cyangehalt des auf nassem Wege gewonnenen krystallisirten Cyankaliums zu erhöhen und so ein den Anforderungen des Handels entsprechendes, möglichst hohen Cyangehalt aufweisendes Product herzustellen. — Die übliche Handelswaare soll möglichst 40 Proc. Cyan (CN) = 100 Proc. Cyankalium enthalten, welcher Procentsatz bei der Darstellung des krysallisirten Cyankaliums im Grossbetriebe niemals erreicht wird. Bei den im Handel befindlichen hochprocentigen Sorten geschmolzenen Cyankaliums wird dieser Procentgehalt durch Zusammenschmelzen mit auf trockenem Wege gewonnenem Cyannatrium, welches in 100 Th. 53,06 Proc. Cyan enthält, erreicht. — Um nun den Cyangehalt des krystallisirten Cyankaliums durch wasserfreies, auf nassem Wege gewonnenes Cyannatrium anzureichern, fügt man dem Krystallmehl nach und nach bei gleichzeitiger Verdunstung des Wassers so viel einer möglichst concentrirten und reinen Cyannatriumlösung hinzu, bis die gewünschte Anreicherung des Cyangehaltes erreicht ist. Zur raschen Durchführung dieser Operation empfiehlt es sich, die Cyannatriumlösung mit dem krystallisirten Cyankalium in geeigneten, durch Dampf erwärmten und mit Rührvorrichtung versehenen Gefässen gleichmässig zu mischen und nach Verdampfung des Wassers jedesmal nur so geringe Mengen der Lösung zuzusetzen, dass ein Zusammenballen der pulverförmigen Masse möglichst vermieden wird. Das Cyannatrium scheidet sich hierbei wasserfrei und ohne eine Zersetzung zu erleiden aus. Verfügt man z. B. über ein pulverförmiges Cyankalium von 96 Proc. KCN = 38,4 Proc. CN und eine gesättigte Cyannatriumlauge, die im Liter 515 g eines Cyannatriums von 96 Proc. NaCN = 50,9 Proc. CN enthält, und würde die Anforderung gestellt, aus beiden Materialien 100 k Cyankalium-Cyannatrium von 40 Proc. Cyangehalt (entsprechend einem 100proc. Cyankalium) herzustellen, so müsste man 87 k 96proc. Cyankalium mit 25,2 *l* obiger Cyannatriumlauge nach vorstehender Beschreibung mischen und trocknen. Um einen höheren Cyangehalt zu erzielen, müsste man den Zusatz der Cyannatriumlauge entsprechend erhöhen.

Das krystallisirte Cyankalium kann durch geschmolzenes pulverförmiges Cyankalium und die Cyannatriumlösung kann durch krystallisirtes Cyannatrium ($CNNa + 2 H_2O$) ersetzt werden.

Bei Weiterverarbeitung von cyanhaltigen Massen, welche nach einem der bekannten synthetischen Verfahren der Cyaniddarstellung gewonnen werden, hat sich nach Angabe derselben chem. Fabrik (D. R. P. Nr. 133 259) herausgestellt, dass die Menge des endgültig gewonnenen marktfähigen Cyanides im Verhältniss zu dem durch die Analyse festgestellten Cyangehalt jener Massen in einem ungünstigen Verhältniss stand. Das Verfahren, welches eine an das Theoretische grenzende Gewinnung des Cyans aus den Rohmassen ermöglichen soll, besteht darin, dass man die Rohmasse sofort nach ihrer Herstellung unter den für die Abhaltung der Luft nöthigen Vorsichtsmaassregeln in luftdicht abgeschlossene Behälter bringt, welche zu einer Batterie vereinigt sind und alsdann die auslaugende Flüssigkeit in diesen Behältern unter systematischer Auslaugung circuliren lässt, ohne sie dabei mit der äusseren Luft in Berührung zu bringen. Die so gewonnene Lauge wird dann in bekannter Weise auf marktfähiges Cyanid weiter verarbeitet. Man erhält so eine um 20 bis 30 Proc. höhere Ausbeute an Cyanid. Man hat zwar bereits i. J. 1853 vorgeschlagen, das Auslaugen der cyanidhaltigen Massen in geschlossenen Gefässen vorzunehmen (Dingl. 129, 111), allein dieser Vorschlag hat in der Praxis deshalb keine Verwendung gefunden, weil es unterlassen wurde, damit gleichzeitig ein systematisches Auslagen in zu Batterien vereinigten Gefässen, wie dies z. B. beim Auslaugen der Zuckersäfte oder der Sodaschmelzen üblich ist, zu verbinden. Hierdurch ist es allein möglich, den Luftabschluss in einer für die Erzielung der annähernd theoretischen Ausbeute unbedingt nothwendigen strengen Weise durchzuführen, und zwar nicht allein während des Auslaugens selbst, sondern auch während des Einfüllens der unter Luftabschluss aus dem Ofen genommenen cyanidhaltigen Massen.

Zur Herstellung von Blausäure und Cyanalkalien wird nach L. Röder und H. Grünwald (D. R. P. Nr. 132 999) ein Gemisch von 2 Mol. Ammoniak mit 1 Mol. Stickoxydul in langsamem Strome über glühende Kohlen geleitet; das dabei entstehende Gasgemisch von Blausäure und Wassergas kann man über ein Gemenge gleicher Mol. Kaliumcarbonat und Natriumcarbonat streichen lassen, um die Blausäure direct auf Cyanalkalien zu verarbeiten. Die Bildung der Blausäure und der Cyanide lässt sich durch nachstehende Gleichungen ausdrücken:

$$2(NH_3) + N_2O + 4C = 4(HCN) + H_2O;$$
$$4(HCN) + K_2CO_3 + Na_2CO_3 =$$
$$2(KCN) + 2(NaCN) + 2(CO_2) + 2(H_2O).$$

Der Process wird unter schwachem Vacuum vorgenommen.

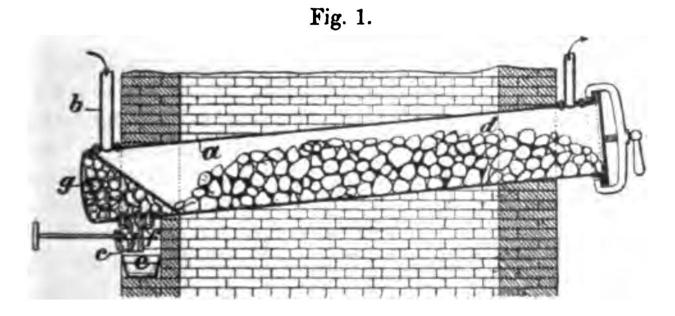
Dieselben (D. R. P. Nr. 134 102) haben die Beobachtung gemacht, dass die Alkalicarbonate schon bei verhältnissmässig niederen Temperaturen, bei beginnender Dunkelrothglut, also bei Temperaturen, die noch unterhalb der Schmelztemperaturen der Cyanide liegen, durch

die Einwirkung von Cyanwasserstoff, unter Austritt von Wasser und Kohlensäure, in Cyanid übergeführt werden, während die begleitenden Gase keinen nachtheiligen Einfluss, weder auf das Alkalicarbonat noch auf das gebildete Cyanid, ausüben:

$$2\,HCN + K_2CO_3 = 2\,KCN + CO_2 + H_2O.$$

Von dieser Beobachtung ausgehend, ist nun gefunden worden, dass es am zweckmässigsten ist, Temperaturen anzuwenden, die zwischen den Schmelzpunkten der betreffenden Carbonate und Cyanide liegen, welche also über dem Schmelzpunkte des betreffenden Alkalicyanides, jedoch unter dem des entsprechenden Carbonates liegen. Beabsichtigt man z. B. Kaliumcyanid herzustellen, so wäre auf Kirschrothglut bis Hellrothglut zu erhitzen, da das Kaliumcyanid bei etwa 800°, Kaliumcarbonat dagegen erst zwischen Gelbglut und beginnender Weissglut schmilzt. Bei Anwendung von Kaliumcarbonat kann daher die Temperatur bis zu Hellrothglut (etwa 900°) gesteigert werden, während sie bei Anwendung von Natriumcarbonat Dunkelrothglut (etwa 700°) nicht überschreiten darf. Diese höchst zulässigen Temperaturen sind also niederer als die Schmelztemperaturen der betreffenden Alkalicarbonate, jedoch höher als die Schmelztemperaturen der betreffenden Cyanide. Leitet man nun Cyanwasserstoff über erhitztes Alkalicarbonat, welches sich in langen eisernen Retorten befindet, so wird das bei der angewendeten Temperatur noch feste Alkalicarbonat gemäss der fortschreitenden Umsetzung in bei dieser Temperatur schmelzendes Alkalicyanid umgewandelt. — Leitet man z. B. in einer schwer schmelzbaren Glasröhre, welche in einem Verbrennungsofen auf 800 bis 900° erhitzt ist, Cyanwasserstoff über Kaliumcarbonat, so kann man beobachten, wie die Masse in der Richtung des Gasstromes nach Maassgabe der fortschreitenden Kaliumcyanidbildung schmilzt. Würde man die niedrigst zulässige Temperatur anwenden, also eine Temperatur, die unter dem Schmelzpunkte des Kaliumcyanides liegt, so wäre, um eine gangbare Handelswaare zu erhalten, nach Beendigung des Processes ein nachträgliches, durch das neue Verfahren

Fig. 1.



vermiedenes Schmelzen des Productes erforderlich. — Zur Ausführung des Verfahrens wird z. B. der in Fig. 1 dargestellte Retortenofen gebraucht, in welchem jede Retorte *a* mit geringer Neigung gegen die Ein-

mündung des Gaszuströmungsrohres *b* (d. h. des Rohres, durch welches der Cyanwasserstoff bez. die Mischung von Cyanwasserstoff mit Kohlensäure bez. anderen, gegenüber Alkalicarbonaten indifferenten Gasen in die Retorte eingeleitet wird) angeordnet ist. Jede Retorte *a* ist an ihren tiefsten Stellen mit einem Ablassventil *c* versehen; am entgegengesetzten höher liegenden Ende der Retorte befindet sich die Ausmündung des Gasableitungsrohres und eine Oeffnung mit Verschluss zum Beschicken der Retorte mit Carbonat. *d* bezeichnet das in der Retorte befindliche Carbonat. Die durch *b* eintretenden Gase sind gezwungen, durch die geneigte Lage der Retorte, diese in aufsteigender Richtung zu durchziehen, während das sich bildende Cyanalkali im Maasse seiner Entstehung schmilzt und sich im tiefer liegenden Theil der Retorten ansammelt. Durch das dort angebrachte Ablassventil wird es von Zeit zu Zeit in ein geeignetes Gefäss *e* abgelassen, in welchem es erstarrt. Um ein rein weisses Cyanid zu erhalten, lässt man es vor Austritt aus der Retorte durch ein Koksfilter laufen. Letzteres besteht aus vor einer durchlochten Eisenplatte *f* angeordneten Koksstücken *g*. — Daraus geht hervor, dass die Vortheile des neuen Verfahrens darin liegen, dass einerseits Gemische von Cyanwasserstoff mit Kohlensäure und anderen gegen Alkalicarbonate indifferenten Gasen direct auf Cyanalkalien verarbeitet werden können und dass anderseits das Cyanalkali schon während des Processes seiner Bildung im geschmolzenen Zustande vom überschüssigen Alkalicarbonat getrennt werden kann.

Herstellung der Cyanide der Alkalien nach British Cyanides Comp. (D. R. P. Nr. 132 294) geschieht durch Erhitzen metallischer Cyanverbindungen in Gegenwart von getrocknetem Wasserstoffgas und Auffangen des erzeugten Cyanwasserstoffgases in Alkali, unter Abscheidung in der Cyanverbindung etwa enthaltenen Schwefels mittels fein zertheilten Metalles, das zu diesem Zwecke mit dem Ausgangsmateriale gehörig gemischt wird. Es wird z. B. trockenes Rhodankupfer in einem Gefässe mit fein zertheiltem Kupfer innig vermischt, um den Schwefel der Rhodanverbindung unter Bildung von Schwefelkupfer (Cu_2S) vollständig zu binden. Weiterhin wird ein Strom trocknen Wasserstoffgases oder Wasserstoff enthaltenden, aber von Sauerstoff freien Gases, wie Wassergas u. s. w., durch das Gefäss geleitet, bis alle Luft aus letzterem verdrängt ist, und dann erwärmt man, immer unter fortlaufender Zuführung von Wasserstoff, das Gefäss zwecks Austreibens von Feuchtigkeit bis gegen 150°. Danach lässt man die Temperatur auf 200° und allmählich weiter bis auf 350° ansteigen, um endlich nach beendeter oder nahezu beendeter Reaction bis auf 500° zu erhitzen:

$$Cu_2 2CNS + 2Cu + H_2 = 2Cu_2S + 2HCN.$$

Das abziehende Gas besteht aus Cyanwasserstoff und dem in Ueberschuss zugeleiteten Wasserstoff und wird durch mit Aetznatron oder Kalilauge beschickte Vorlagen geleitet, wo der Cyanwasserstoff zurückgehalten wird. Den Inhalt der Vorlagen verarbeitet man alsdann auf Cyanalkali in fester Form. — Das in dem Gefässe zurückbleibende Schwefelkupfer

befindet sich in einem zur Gewinnung von metallischem Kupfer oder von Kupfersalzen geeigneten Zustande. — Benutzt man auch ein anderes Ausgangsmaterial, so bleibt die Verfahrensweise doch dieselbe; enthält dasselbe keinen Schwefel, so erübrigt sich der Zuschlag von Metall. Ausser Rhodankupfer haben sich Cyanzink und Eisencyanürcyanid (Berliner Blau) als besonders für das Verfahren geeignet erwiesen. Bei der Eisenverbindung empfiehlt es sich überdies, die Temperatur bis auf 600° ansteigen zu lassen. Bei diesen beiden Cyanmetallen lässt sich der chemische Vorgang während des Verfahrens wie folgt ausdrücken:

$$ZnC_2N_2 + H_2 = 2\,HCN + Zn \text{ bez.}$$
$$Fe_7C_{18}N_{18} + 9\,H_2 = 18\,HCN + 7\,Fe.$$

Zur Darstellung eines wasserlöslichen Berlinerblaus erwärmt J. Matuschek (Chemzg. 1902, 92) eine Lösung von rothem Blutlaugensalz mit Oxalsäure:

$$7\,[Fe_2(CN)_6 . 6KCN] + 42 \begin{array}{c} COOH \\ | \\ COOH \end{array} + 3\,H_2O =$$
$$2\,Fe_7(CN)_{18} + 42 \begin{array}{c} COOH \\ | \\ COOK \end{array} + 48\,HCN + 3\,O$$

Cyangewinnung aus Leuchtgas. Nach M. Ragg (Oesterr. Chemzg. 1902, 529) ist das Bueb'sche Verfahren (D. R. P. Nr. 112 459) nicht neu.

Aromatische Verbindungen.

Methylindene des Steinkohlentheers bespricht J. Boes (Ber. deutsch. 1902, 1762).

Naphtofuran des Theers. Nach Boes (Z. öffentl. 1902, 151) enthält Steinkohlentheer β-Naphtofuran, welches bei 60 bis 61° schmilzt und bei 284 bis 286° siedet und öliges α-Naphtofuran, welches bei 282 bis 284° siedet.

Norwegischer Holztheer zeigt nach A. Mjöen (Z. angew. 1902, 87) in seiner chemischen Zusammensetzung und in seinen physikalischen Eigenschaften je nach seiner Abstammung eine so reiche Mannigfaltigkeit, wie sie bei Stein- und Braunkohlentheer schwerlich zu finden ist. Diese Verschiedenheit der Holztheersorten geht schon aus der wechselvollen Beschaffenheit der zur Verkohlung Verwendung findenden zahlreichen Holzarten hervor. Die Harze und Balsame enthaltenden Nadelhölzer liefern beispielsweise einen Theer, welcher auf das werthvolle Kienöl verarbeitet wird (hauptsächlich in Russland); aus den an sauren Bestandtheilen reichen Laubhölzern gelangt in den Theer vorwiegend Kreosot; speciell Birkenarten ergeben das zur Appretirung von Juchtenleder in ausgedehntem Maasse angewandte Birkentheeröl, u. s. w. Der untersuchte fabrikmässig dargestellte Theer wird aus Sägespänen (Tannenspäne gemischt mit einer unbedeutenderen Menge

von Föhrenspänen) bereitet. Diese, die längere Zeit in Wasser gelegen haben und somit ziemlich ausgewaschen sind, werden in rotirenden Trommeln getrocknet, bis der Wassergehalt 1 bis 3 Proc. beträgt, und werden darauf zu festen Briketts gepresst. Bei der trocknen Destillation dieser Briketts erhält man ausser Kohle, Rohessig, Holzgeist, Aceton u. s. w. etwa 5 Proc. Theer. Dieser Theer wurde in Arbeit genommen. (Theer A.) Der zweite untersuchte Theer ist ein Meilertheer, von Bauern in Gudbransdalen zubereitet. (Theer B.) Andere Theersorten wurden zu vergleichenden Versuchen herangezogen. — Die wichtigsten Ergebnisse zeigt folgende Uebersicht über die in 4 Theersorten verschiedener Abstammung enthaltenen wichtigsten Verbindungen (s. Tabelle S. 19).

Den Handelsverkehr mit Benzolen, ihre Zusammensetzung und Untersuchung bespricht F. Frank (J. Gasbel. 1902, 26).

Verfahren zur Abscheidung neutraler sauerstoff- bez. schwefelhaltiger Verbindungen der Dialphylenoxyd- bez. Dialphylensulfidgruppe aus Theerkohlenwasserstoffen der Actiengesellschaft für Theer- und Erdöl-Industrie (D. R. P. Nr. 130 679) besteht darin, dass man das Gemenge bei etwa 300° mit Kali schmilzt und die entstandene Schmelze direct mit Wasser behandelt. — Nach Patent 124 150 werden zur Gewinnung von Fluoren fluorenhaltige Kohlenwasserstoffgemische, wie man sie beim Anreichern von Anthracen bez. bei Krystallisationen des hochsiedenden Theeröls erhält, mit Aetzkali verschmolzen, die hierbei entstehende Kaliumverbindung des Fluorens von der Schicht der übrigen, nicht veränderten Kohlenwasserstoffe mechanisch getrennt und aus ihr dann durch Behandeln mit Wasser das Fluoren abgeschieden. Weitere Beobachtungen haben nun ergeben, dass bei der Kalischmelze von fluorenhaltigen sowie auch nicht fluorenhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen auch eine gewisse Körperklasse, welche in sämmtlichen Fractionen der Theeröle bis aufwärts zum Anthracenöl enthalten ist, mit dem Kali in Reaction tritt unter Bildung wasserlöslicher Verbindungen, die also bei der Behandlung des Schmelzproductes mit Wasser von den Kohlenwasserstoffen getrennt werden. Diese Thatsache ist von Bedeutung in Rücksicht darauf, dass die Gegenwart der erwähnten mit Kali reagirenden Körperklasse in den hochsiedenden Theerölfractionen die Ursache ist, dass die Reindarstellung der zwischen Naphtalin und Anthracen siedenden Theerkohlenwasserstoffe bisher den grössten Schwierigkeiten begegnete und auf directem Wege überhaupt äusserst mühsam war. Diese Reindarstellung lässt sich jetzt leicht durchführen durch Schmelzen der Kohlenwasserstoffgemische mit Aetzkali. Man erhält dann auf der Schmelze schwimmend die unveränderten Kohlenwasserstoffe und in dem Alkali findet sich eine phenolartige Substanz. Sie besteht im Wesentlichen aus Diphenol (und höheren Homologen desselben), welches beim Schmelzen mit Chlorzink in das Diphenylenoxyd und Wasser zerfällt. Das Diphenol muss daher die o-o-Verbindung sein, und es liegt somit nahe, die Bildung dieses Diphenols mit der Anwesenheit des Di-

	A. Norwegischer Retortentheer aus Sägespänen von Nadelhölzern bereitet		B. Meilertheer aus Gudbransdalen		Buchenholztheer aus Oesterreich		Böhmischer Fichtentheer	
Wässerige Lösung	—	4,45 Proc.	—	5 Proc.	—	7,2 Proc. stark säurehaltig	—	8,7 Proc.
Aceton	0,4 Proc.	—	0,07 Proc.	—	—	—	—	—
Ges.-Aldehyde u. Ketone	—	0,8 Proc.	—	0,5 Proc.	—	—	—	—
Essigsäure	0,36 Proc.	—	0,37 Proc.	—	—	—	—	—
Gesammt-Fettsäuren	Nachgewiesen wurden: Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure	3,64 Proc.	—	1,78 Proc.	—	—	—	—
Guajacol und Kreosot	Kreosot etwa 20 Proc.	—	Auf Kreosot nicht verarbeitet	—	Guajacol 10,5 Proc.	—	Kreosot etwa 7,5 Proc.	—
Gesammt-Phenole und Phenolderivate	—	44,7 Proc.	—	21,5 Proc.	—	41 Proc.	—	17 Proc.
Reten	Kein Reten gefund.	—	4 bis 5 Proc.	—	—	—	—	—
Pech	—	20,6 Proc.	—	10,1 Proc.	—	21 Proc.	—	29 Proc.
Gesammt-Kohlenwasserstoffe und andere indifferente Körper	—	22,5 Proc.	—	46 Proc. Von diesen etwa 20 Proc. aliphatische, etwa 80 Proc. aromatische Kohlenwasserstoffe	—	18 Proc.	—	40 Proc.
Ester	—	—	1,4 Proc.	—	—	—	—	—
Alkohole	Methylalkohol Nachgewiesen wurde Allylalkohol	etwa 1 Proc.	—	—	—	—	—	—

Stickstoffbasen sind in beiden Theersorten nicht vorhanden.
Schwefelhaltige Verbindungen sind in beiden Theersorten nicht vorhanden.
Ungesättigte Verbindungen (ausser Allylalkohol) machten sich durch ihr Bromadditionsvermögen und Geruch bemerkbar.

phenylenoxyds (in geringer Menge auch des Diphenylensulfids) in Zusammenhang zu bringen, welche die bisher als einheitlich angesehenen hochsiedenden festen Theerkohlenwasserstoffe begleiten. Die beim Schmelzen mit Alkali stattfindende Reaction erfolgt nach der Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array}\!\!>O + 2\,KOH = \begin{array}{l} C_6H_4 . OK \\ | \\ C_6H_4 . OK \end{array} + H_2O.$$

Damit ist der Weg angedeutet, wie die hochsiedenden Theerkohlenwasserstoffe von dieser Verunreinigung zu befreien sind, denn man hat jetzt nur die Schmelze, ohne dass man die oben schwimmende Kohlenwasserstoffschicht vorher mechanisch abzutrennen braucht, mit Wasser auszulaugen, von dem die Kaliumverbindungen der neu entstandenen Diphenole aufgenommen werden, und behält dann im Rückstand die Theerkohlenwasserstoffe. Aus der wässerigen Lösung lassen sich die Diphenole durch Zusatz von irgend einer Säure fällen. — Hat man die festen Abscheidungen aus dem hochsiedenden Steinkohlentheeröl, dem man zuvor die in ihm enthaltenen Säuren und Basen auf bekannte Weise entzogen hatte und aus dem auch durch Warmpressen die neutralen flüssigen Bestandtheile entfernt sind, gut fractionirt, so kann man durch den gedachten Process die entsprechenden Theerkohlenwasserstoffe sogleich rein erhalten. — Zur Reindarstellung von Phenanthren werden beispielsweise 100 k einer auf beschriebene Weise vorgereinigten Theerölfraction, welche neben Phenanthren wesentlich nur noch die das Diphenol und seine Homologen liefernden Körper in recht beträchtlichen Mengen enthält, in einem mit Rührwerk versehenen gusseisernen Kessel mit entsprechenden Mengen Kali unter stetem Rühren geschmolzen und nach langsamem Steigern der Temperatur so lange auf 300° und darüber erhitzt, bis die Reaction vollendet ist, was durch Herausnahme einer Probe leicht festgestellt werden kann. Die Schmelze wird sodann in heisses Wasser gegossen und der Kohlenwasserstoffkuchen von der wässerigen Lauge getrennt. Aus dem Kuchen erhält man das Phenanthren durch Destillation leicht rein, während die Lauge auf Zusatz einer Säure Diphenol und seine höheren Homologen gibt.

Ausscheidung der Schwefelverbindungen aus Theerdestillaten. Leitet man nach C. Schwalbe (D. R. P. Nr. 133 761) feuchtes gasförmiges Ammoniak in Rohbenzol z. B. ein, so entsteht rasch eine Trübung und weissliche Emulsion. Ueberlässt man die Flüssigkeit, nach völliger Sättigung mit Ammoniak, der Ruhe, so verschwindet die Emulsion wieder. Unter Abscheidung öliger Tropfen, die sich im Licht gelb färben, wird das darüber stehende Benzol wieder klar. Je nach dem Wassergehalt des Gases vollzieht sich diese Trennung rascher oder langsamer. Zur raschen Absetzung der Oeltropfen ist ein starker Feuchtigkeitsgehalt des Gases von Nutzen. Es tritt jedoch eine Verringerung der Einwirkung des Gases auf das Benzol ein, wenn der Wassergehalt des Gases sich dem Sättigungsgrade nähert, in dem sich das Gas dann mit den Wassertröpfchen zu rasch vom Benzol trennt.

Nachdem sich die Oeltropfen abgeschieden haben, wird das darüber stehende Benzol abgehoben und das gelöst gebliebene Ammoniak durch Waschen mit Wasser, eventuell unter Zusatz einer geringen Menge Schwefelsäure, entfernt. Das so gereinigte Benzol ist frei von Schwefelkohlenstoff. Je nach dem Grade der Einwirkung des Ammoniakgases ist aber auch der Thiophengehalt ein geringerer. Bei energischer Behandlung mit Ammoniak gelingt es, sämmtliches Thiophen zu entfernen, so dass das Benzol, der empfindlichen Probe mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure unterworfen, keine Blaufärbung mit diesem Reagens zeigt.

Trennung von Parakresol und Metakresol. Nach Rud. Rütgers (D. R. P. Nr. 137 584) kommen im Steinkohlentheer und somit auch in dem daraus erhaltenen Gemisch der rohen Phenole ausser dem Phenol die drei isomeren Kresole, o-, m- und p-Kresol, die Xylenole u. s. w. vor. Während das Phenol und o-Kresol aus diesem Gemisch durch wiederholte fractionirte Destillation gewonnen werden können, ist es nicht möglich, das p- und m-Kresol, welche beide bei etwa 200° sieden, durch einfache Fractionirung zu trennen. Bei der wachsenden technischen Bedeutung des reinen m- und p-Kresols für die Darstellung von Trinitro-m-kresol, der reinen Kresotinsäuren und andere Zwecke ist es wünschenswerth, ein möglichst einfaches Verfahren zur Trennung bez. Reindarstellung beider Kresole zu haben. Nachstehendes Verfahren gründet sich darauf, dass das p-Kresol unter bestimmten Bedingungen aus dem technischen Kresolgemisch mittels Oxalsäure in Form des festen krystallisirbaren Oxalsäureesters abgeschieden werden kann, während das m-Kresol unter den gleichen Verhältnissen der Esterificirung nicht unterliegt. Für die Ausführung des Verfahrens versetzt man das auf Wasserbadtemperatur gebrachte wasserfreie technische Kresolgemisch unter Umrühren mit etwa $^1/_{10}$ seines Gewichtes an entwässerter Oxalsäure und erwärmt so lange weiter, bis sämmtliche Oxalsäure in Lösung gegangen ist. Nach erfolgter Lösung lässt man erkalten, wodurch der gebildete Oxalsäureester des p-Kresols zur Krystallisation gebracht wird. Der ausgeschiedene Ester wird abfiltrirt, gepresst und zur Entfernung der letzten ihm noch anhaftenden Kresolmengen mit Benzol oder anderen geeigneten Lösungsmitteln gewaschen. Der so dargestellte p-Kresoloxalsäureester bildet eine farblose, ziemlich luftbeständige, in schönen Blättchen sublimirende Verbindung und ist sehr reactionsfähig. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, nicht in Benzol und gibt beim Erwärmen mit letzterem unter theilweiser Zerlegung in seine Componenten p-Kresol an das Benzol ab. Dies beruht darauf, dass der Ester stets geringe Wassermengen gebunden enthält, welche beim Erwärmen eine partielle Verseifung desselben zur Folge haben. Eine Analyse führt zu der Formel $C_6H_4<^{CH_3}_{O.CO.COOH}$ des sauren Esters. Durch Wasser wird der Ester leicht verseift unter Rückbildung von p-Kresol und Oxalsäure. Diese Verseifung des p-Kresolesters geschieht wegen der nicht unerheblichen Löslichkeit des p-Kresols in concentrirter Oxalsäurelösung

zweckmässig unter Zusatz von Benzol, was eine leichtere und vollkommenere Trennung des abgeschiedenen p-Kresols von der Oxalsäurelösung gestattet. Aus dem sich über der Oxalsäurelösung abscheidenden Gemisch von Benzol und p-Kresol wird letzteres am einfachsten durch Abdestilliren des Benzols gewonnen. Der Ester kann auch mit Wasserdampf zersetzt und das ausgeschiedene p-Kresol mit Dampf abgetrieben werden. Die in beiden Fällen erhaltene Oxalsäurelösung kann eingeengt und die ausgeschiedene Oxalsäure nach dem Entwässern wieder verwendet werden. — Da das in dem technischen Kresolgemisch enthaltene m-Kresol an dem Esterificirungsprocess nicht theilnimmt, so ist mit der Darstellung des p-Kresoloxalsäureesters aus einem Gemisch beider Kresole auch die Trennung des p- und m-Kresols gegeben. Das angewendete, von Phenol, o-Kresol und den Xylenolen durch Destillation möglichst befreite Kresolgemisch enthalte z. B. etwa 40 Proc. p-Kresol und 60 Proc. m-Kresol; es kann dann mittels der beschriebenen Esterificirung nicht in einer einzigen Operation von dem genannten p-Kresol befreit werden, da die zur Esterificirung auf einmal verwendbaren Oxalsäuremengen insofern eine gewisse Beschränkung erfahren müssen, als sie einerseits durch die Löslichkeit des p-Kresoloxalsäureesters im Kresolgemisch bedingt sind, andererseits auch von den bei der Esterificirung sich bildenden Wassermengen abhängen. Letztere dürfen eine gewisse Grenze nicht überschreiten, da sie sonst von dem überschüssigen Kresol, welches bei der Reaction die Rolle des wasserentziehenden Mittels spielt, nicht mehr so fest gebunden werden können, dass die verseifende Wirkung auf den gebildeten Ester aufgehoben wird. Wird dagegen das Reactionswasser während der Herstellung des Esters im Vacuum abdestillirt, so kommt letzterer Factor in Wegfall und kann dann eine grössere Menge Oxalsäure auf einmal zur Verwendung kommen. Das beim Filtriren und Pressen des Esters erhaltene p-kresolärmere Kresolgemisch wird durch Erhitzen oder Umdestilliren vom Wasser völlig befreit und wieder, wie oben beschrieben, mit Oxalsäure behandelt. Dies wird so oft wiederholt, bis das gesammte p-Kresol herausgeschafft ist. Im Rückstande erhält man schliesslich das m-Kresol. — Die Esterificirung des p-Kresols kann auch in einem ganz rohen Kresolgemisch vorgenommen werden, welches noch o-Kresol und Xylenole enthält. In diesem Falle wird das m-Kresol nachträglich durch wiederholtes Fractioniren des vom p-Kresol vorher befreiten Kresolgemisches gewonnen.

Darstellung von o-Chlortoluol. Nach Angabe der Gesellschaft für chemische Industrie (D. R. P. Nr. 133 000) dient o-Chlortoluol als Ausgangsmaterial für o-Chlorbenzaldehyd, welcher entweder als solcher oder nach seiner Umwandlung in o-Sulfobenzaldehyd in der Technik ausgedehnte Verwendung findet. Es wurde die Beobachtung gemacht, dass p-Toluolsulfochlorid (ein lästiges Nebenproduct der Saccharinfabrikation) sich durch Chlorirung unter gewissen Bedingungen glatt in o-Chlor-p-toluolsulfochlorid und das letztere durch Hydrolyse in reines o-Chlortoluol überführen lässt. — Die Darstellung

des o-Chlor-p-toluolsulfochlorids gelingt leicht, wenn man in das geschmolzene, mit einigen Procenten Antimonchlorid, Jod, Eisenchlorid, metallisches Eisen oder ähnlich wirkenden Ueberträgern versetzte p-Toluolsulfochlorid unter gutem Rühren einen trockenen Chlorstrom einleitet. Mitunter genügt schon die übertragende Wirkung der Gefässwände. Die Temperatur kann hierbei innerhalb weiter Grenzen (vorzugsweise von 70 bis 120°) wechseln; über 120° beginnt jedoch die Abspaltung der Sulfochloridgruppe und die Bildung höher chlorirter Toluolderivate, wie dies nach dem Verfahren des Pat. 98 433 bei Gegenwart oder Abwesenheit von Phosphorpentachlorid bei der dort angegebenen höheren Reactionstemperatur thatsächlich der Fall ist. Man leitet so lange Chlor ein, bis die theoretische Gewichtszunahme erreicht ist. Das gewonnene Product erstarrt sehr leicht, namentlich beim Verreiben mit kaltem Wasser, und kann aus Aether in Krystallen vom Schmelzpunkt 38° erhalten werden. — 85 Th. p-Toluolsulfochlorid werden in einem geigneten, mit Rührwerk versehenen Gefäss geschmolzen, mit 2 Th. Antimontrichlorid versetzt und bei 70 bis 80° so lange mit einem trockenen Chlorstrom behandelt, bis eine Gewichtszunahme von $15^1/_2$ Th. eingetreten ist. Das so erhaltene o-Chlor-p-toluolsulfochlorid geht beim Erwärmen mit wässerigen Alkalien in die Salze der o-Chlor-p-toluolsulfosäure über, aus welcher man nach den bekannten Methoden der Hydrolyse die Sulfogruppe abspalten kann. Es hat sich indessen gezeigt, dass auch das o-Chlor-p-toluolsulfochlorid selbst dieser Behandlung unterworfen werden kann. Am besten gelingt die Hydrolyse durch Kochen mit 80proc. Schwefelsäure. Das hierbei mit Wasser überdestillirende o-Chlortoluol kann nach dem Trocknen direct weiter verwendet werden, es zeigt bei der Destillation den richtigen Siedepunkt von 159 bis 160°.

Darstellung einer Toluylaldehydsulfosäure. Nach Société chimique des usines du rhône (D. R. P. Nr. 134 978) liefert m-Toluylaldehyd durch directe Sulfurirung eine leicht technisch rein darzustellende m-Toluylaldehydsulfosäure, die sich ähnlich verhält wie die o-Benzaldehydsulfosäure; sie gibt namentlich mit Aminen, deren Substitutionsproducten und Sulfosäuren werthvolle technisch reine blaugrüne Farbstoffe, welche gegenüber den Farbstoffen aus nicht in Orthostellung sulfurirten Aldehyden den Vortheil der Alkaliechtheit besitzen. Die so erhältliche m-Toluylaldehydsulfosäure gibt durch Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf ein trockenes Salz der Sulfosäure ein Chlorderivat, welches in Wasser unlöslich ist; dasselbe ist löslich in Alkohol, aus welchem es in Krystallen vom Schmelzpunkt 109° erhalten werden kann. Hochconcentrirte Schwefelsäure regenerirt daraus die Toluylaldehydsulfosäure unter Entwickelung von Salzsäure. — Auf Grund dieser Eigenschaften ist anzunehmen, dass sich in der Sulfosäure die Sulfogruppe in Orthostellung zur Aldehydgruppe befindet. — Zur Sulfurirung des m-Toluylaldehyds lässt man 1 k m-Toluylaldehyd langsam in 10 k rauchende, vorher auf 0° abgekühlte Schwefelsäure von 60 Proc. Anhydridgehalt einfliessen, wobei man die Temperatur zwischen 0° und

5° hält. Bei dieser Temperatur rührt man die Masse so lange, bis eine Probe sich vollständig in Wasser löst, worauf sie auf Eis gegossen wird. Die überschüssige Schwefelsäure kann mit Baryumcarbonat entfernt werden. Auf diese Weise erhält man zum grössten Theil die gewünschte Sulfosäure, die durch Umkrystallisiren ihres Baryumsalzes, das leicht in Nadeln erhalten wird, unschwer gereinigt werden kann.

Verfahren zur Abscheidung der Guajacolsulfosäure in Form ihrer Alkalisalze aus dem durch Sulfuriren von Guajacol erhaltenen Sulfurirungsgemisch besteht nach Hoffmann-La Roche & Cp. (D. R. P. Nr. 132 645) darin, dass man dieses Sulfurirungsgemisch direct oder nach der Neutralisation mit Alkalicarbonaten durch Chlorkalium oder ähnlich wirkende Alkalichloride aussalzt. — Moleculare Mengen von geschmolzenem Guajacol und concentrirter Schwefelsäure werden bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich in jedem Verhältniss völlig klar in Wasser löst, und hierauf nach dem Erkalten unter Abkühlung mit gesättigter Kochsalzlösung gemischt und einige Stunden gerührt. Es scheidet sich die reine Guajacolsulfosäure, an Natrium gebunden, ab. — Das nach obigem Beispiel erhaltene Sulfurirungsgemisch wird mit Wasser verdünnt und mit Kaliumcarbonat neutralisirt, bis es nicht mehr oder nur äusserst schwach mineralsauer reagirt, und hierauf direct das guajacolsulfosaure Kalium mittels Chlorkalium ausgesalzen.

Verfahren zur Darstellung von Dihydropyrrolen aus Pyrrolen von M. Dennstedt (D. R. P. Nr. 127 086) besteht darin, dass man die in sehr verdünnten Säuren suspendirten Pyrrole unter gleichzeitigem Rühren und Anwendung von Diaphragmen der reducirenden Wirkung des elektrischen Stroms aussetzt. 40 g Pyrrol werden in 800 cc verdünnter Schwefelsäure (1 : 50) suspendirt und mit einem Strom von 1 Ampère auf 1 qd mit Bleielektroden elektrolysirt, während die Anode in einer Thonzelle steht und die Flüssigkeit mit einem Rührer in steter Bewegung erhalten wird. Nach einigen Stunden reagirt die Flüssigkeit deutlich alkalisch. Die Reduction wird noch einige Zeit fortgesetzt, die entstandene Base nach Zusatz von Alkali mit Wasserdampf abgetrieben, das Destillat zur Reinigung mit Salzsäure eingedampft und aus dem salzsauren Salze die Base mit festem Aetzkali in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Ausbeute 50 g Chlorhydrat. — 10 g Aethylpyrrol aus Pyrrol und Alkohol vom Siedepunkt 163 bis 165° werden mit 500 cc verdünnter Schwefelsäure (1 : 80) wie im ersten Beispiele mit getrennten Bleielektroden reducirt und die erhaltene Base wie dort gereinigt. — Die freie Base stellt ein in Wasser schwer lösliches Oel von charakteristischem Geruch dar, das mit grosser Begierde Kohlensäure aus der Luft anzieht.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azoxykörpern aus aromatischen Nitrokörpern in wässerig alkalischer Suspension der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 127 727) besteht darin, dass man die Elektrolyse ohne

Diaphragma ausführt, zweckmässig unter Anwendung einer Kathode von grosser Oberfläche. 70 Th. Nitrobenzol werden vermittels Schnellrührers in 400 Th. Wasser und 14 Th. conc. Natronlauge suspendirt und die Flüssigkeit, z. B. unter Anwendung einer Nickelkathode von grosser Oberfläche und einer Eisenanode zweckmässig von kleiner Oberfläche bei etwa 80° und darüber elektrolysirt, indem man für Condensation der entweichenden Nitrobenzoldämpfe gleichzeitig Sorge trägt. Unterbricht man vorzeitig, nach einigen Stunden, die Elektrolyse, so lassen sich reichliche Mengen Azoxybenzol neben noch unverändertem Nitrobenzol nachweisen. In derselben Weise verhalten sich auch die Homologen des Nitrobenzols, z. B. p-Nitrotoluol.

Toluolsulfamid. Nach Angabe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 133 919) besteht das technische Toluolsulfamid aus etwa 75 Proc. o- und 25 Proc. p-Amid. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol erhält man fast reines o-Amid und aus den Mutterlaugen ein Amid mit etwa 70 Proc. p- und 30 Proc. o-Verbindung, welche durch Krystallisation nicht mehr zu trennen sind. Durch Oxydation dieser Mutterlaugenamide kann man zwar das o-Amid als Saccharin noch gewinnen; aber die Fabrikation wird durch den erhöhten Verbrauch an Oxydationsmittel durch Mitoxydation des p-Amids sehr vertheuert. Auf diesem Wege ist also eine Nutzbarmachung des in der Mutterlauge noch befindlichen o-Amids für die Zwecke der Saccharinfabrikation nicht angängig. — Es wurde nun gefunden, dass eine Trennung der Mutterlaugenamide auf billige Weise so zu erreichen ist, dass man dieselben mittels Chlorsulfonsäure nach Limpricht (Ber. deutsch. 18, 2172) in die Chloride überführt. In glatter Weise entsteht hierbei Amidosulfonsäure, aus der man durch Erhitzen mit Alkalien das Ammoniak wieder gewinnen kann. Kühlt man das Gemisch der entstandenen Sulfochloride stark und schleudert ab, so bleibt der grösste Theil der p-Verbindung zurück und man erhält in der abgeschleuderten Masse wieder ein Gemisch, welches jetzt 70 Proc. Ortho- und 30 Proc. Para-Verbindung enthält. Nach Ueberführung dieses Gemisches in das Amid durch Behandeln mit Ammoniak lässt sich dann wieder wie aus dem ersten technischen Toluolsulfamid durch Umkrystallisiren mittels Alkohols etwa 40 Proc. reines o-Amid gewinnen. Durch fortgesetzte Wiederholung vorstehender Operationen, wobei zweckmässig das erhaltene Gemisch von 70 Proc. o- und 30 Proc. p-Amid mit dem neu zu verarbeitenden technischen Toluolsulfamid vereinigt wird, gelingt es, fast alles noch in den Mutterlaugen vorhandene o-Amid für Saccharin zu verwerthen. — Es werden z. B. in 120 k Chlorsulfonsäure bei 60 bis 100° 171 k Mutterlaugenamide unter Umrühren eingetragen. Nach dem Eintragen wird die Temperatur noch einige Stunden bei 90 bis 100° gehalten. Es wird dann in viel Wasser eingetragen, die Chloride von der wässerigen Lösung der Amidosulfonsäure geschieden. Die Ausbeute an den Chloriden ist nahezu quantitativ. Das p-Chlorid wird durch Auskrystallisiren in einer Kältemischung und Abschleudern von dem o-Chlorid zum grössten Theile

getrennt. Aus dem so erhaltenen Gemisch von etwa 70 Proc. o-Chlorid und 30 Proc. p-Chlorid werden dann durch Behandeln mit Ammoniak die entsprechenden Amide hergestellt.

Verfahren zur Darstellung von o-Toluolsulfosäure aus dem nach dem Abscheiden der p-Toluolsulfosäure aus der Sulfurirungsmasse mittels Wassers erhaltenen Gemisch der Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse (D. R. P. Nr. 137 935) ist dadurch gekennzeichnet, dass man die darin enthaltene Schwefelsäure durch Zusatz von Wasser auf etwa 45 bis 55 Proc. verdünnt und die Mischung abkühlt, wodurch die o-Toluolsulfosäure nahezu vollständig und frei von Parasäure abgeschieden wird. — Zu 400 k Schwefelsäure von 66° B. lässt man langsam und unter gutem Rühren einerseits 184 k Toluol, andererseits 240 k Oleum von 25 Proc. Anhydridgehalt einfliessen, indem man durch Abkühlen die Temperatur auf 14 bis 16° hält. Nachdem das Toluol verschwunden ist, fügt man langsam 140 k Wasser oder Eis zu, wobei die Temperatur 20° nicht übersteigen soll. Etwa 95 Proc. der überhaupt gebildeten Parasäure scheidet sich, frei von Orthosäure, in krystallinischem Zustande ab und wird abgeschleudert. Die Ausbeute beträgt 60 bis 65 Proc. der Gesammtmenge von Sulfosäuren. Dieses von Parasäure befreite Gemisch zeigt eine Dichte von 1,58 und enthält den Rest von Schwefelsäure in einer Concentration von 67 bis 68 Proc. Scheidet man nun die Orthosäure sofort, wie unten beschrieben, ab, so lässt sich aus dem Product ein Chlorid von etwa 90 bis 95 Proc. Reinheit gewinnen. Zuvor kann man aber auch den Rest der noch gelöst gebliebenen Parasäure abscheiden, jedoch im Gemisch mit etwas Orthosäure, wenn man zum Filtrat von der Parasäure etwa 5 k Wasser gibt und auf 10° abkühlt. Die von Neuem filtrirte Säure von 1,58 spec. Gew. enthält nur noch Orthosäure vielleicht neben Metasäure und Disulfosäure. Zur Abscheidung der Orthosäure setzt man nochmals 135 bis 140 k Wasser hinzu und kühlt während mindestens 48 Stunden auf — 5° ab. Durch diesen zweiten Wasserzusatz wird die Concentration der Schwefelsäure in dem Gemisch auf 53 bis 54 Proc. gebracht. Jetzt scheidet sich die o-Toluolsulfosäure vollständig rein und meistens in gross krystallinischem Zustande ab. Die Ausbeute beträgt im Mittel 35 Proc. Die von der Orthosäure abgesaugte Schwefelsäure von 1,47 spec. Gew. wird mit der Parasäure derselben Operation, gegebenenfalls noch mit dem Gemisch von Ortho- und Parasäure vereinigt und hydrolysirt. Die restirende Säure ist immer noch 40- bis 45proc. und kann noch zur Superphosphatfabrikation verwendet werden.

Beispiel aus dem Betriebe.

400 k Schwefelsäure à 94 Proc. H_2SO_4	=	376 H_2SO_4	+ 24 H_2O	
240 k Oleum 25 Proc. H_2SO_4	=	180 „		+ 60 SO_3
60 SO_3	=	73,5 „	— 13,5 „	
184 k Toluol	=	— 196 „	+ 36 „	
824 k Sulfurirungsmasse	=	433,5 H_2SO_4	+ 46,5 H_2O	+ 344 Sulfosäure

Der Schwefelsäuregehalt derselben beträgt 53,8 Proc. und die Schwefelsäure selbst hat eine Concentration von 90,3 Proc. Nach dem ersten Wasserzusatz von 140 k sinkt diese auf 69,83 Proc. Das Gewicht der abgeschleuderten Parasäure beträgt 315 k. Diese hat die Formel:

$$2 C_7H_7SO_3H + H_2SO_4 + H_2O.$$

Diese Masse enthält 56 Proc. Schwefelsäure.

Nach dem zweiten Wasserzusatze sinkt die Concentration der Schwefelsäure auf 53,7 Proc. und die Orthosäure fängt an, sich auszuscheiden. Da diese ebenfalls mit Schwefelsäure zusammen auskrystallisirt, so sinkt die Concentration der in der Lösung verbleibenden Schwefelsäure fortwährend. Die Zusammensetzung der Orthosäurekrystalle ist noch nicht ermittelt und wechselt wahrscheinlich je nach der Temperatur, bei welcher diese auskrystallisiren.

Verfahren zur Reduction aromatischer Nitrokörper zu den entsprechenden Aminen von Boehringer & Söhne (D. R. P. Nr. 127 815) besteht darin, dass man auf die Nitroverbindungen in saurer Flüssigkeit Kupfer einwirken lässt. — 3,81 k Kupfer werden mit 6 k conc. Salzsäure und 12,3 k Nitrobenzol in einem mit Rückflusskühler versehenen Gefäss innig durch einander gerührt, wobei unter Wärmeentwickelung die Reduction verläuft. Die Ausbeute an Anilin ist nahezu quantitativ. — Zur Darstellung von m-Phenylendiamin reducirt man 16,8 k m-Dinitrobenzol mit 7,62 k Kupfer und 12 k Salzsäure unter den oben angegebenen Bedingungen.

Verfahren zur elektrolytischen Reduction aromatischer Nitrokörper zu den entsprechenden Aminen derselben (D. R. P. Nr. 130 742) besteht darin, dass man die Nitroverbindungen in wässeriger, alkalischer oder alkalisalzhaltiger Flüssigkeit mittels einer Kupfer- oder verkupferten Kathode mit oder ohne Zusatz von Kupferpulver der Einwirkung des elektrischen Stromes aussetzt. — Eine elektrolytische Zersetzungszelle wird durch ein Diaphragma in Anoden- und Kathodenraum getrennt. In den ersteren giesst man eine concentrirte Kochsalzlösung und verwendet eine aus Kohle oder sonstigem indifferenten Material hergestellte Anode. In den Kathodenraum, welcher mit einer guten Rührvorrichtung sowie einem Schlangenrohr (welches je nach Bedürfniss zum Kühlen bez. Erwärmen der Flüssigkeit dienen kann) versehen ist, bringt man 1440 Th. concentrirte Kochsalzlösung, 50 bis 100 Th. Kupferpulver sowie (zweckmässig nach und nach) 123 Th. Nitrobenzol. Als Kathode verwendet man eine aus Kupfer hergestellte Elektrode. Die Reduction wird am zweckmässigsten bei einer Stromdichte von ungefähr 1500 Ampère auf 1 qm und einer Temperatur von etwa 80 bis 100° vorgenommen. Die Badspannung beträgt hierbei etwa 5 Volt. Die Elektrolyse wird, nachdem die zur Anilinbildung berechnete Strommenge die Zelle passirt hat, unterbrochen. Das gebildete Anilin kann grösstentheils direct abgezogen, der Rest nach bekannten Methoden isolirt werden. — Zur Reduction von o-Nitrotoluol zu o-Toluidin

wird die Versuchsanordnung wie oben getroffen und der Kathodenraum mit 1440 Th. concentrirter Kochsalzlösung, 50 bis 100 Th. Kupferpulver und 137 Th. o-Nitrotoluol beschickt. Das o-Toluidin wird wie oben isolirt. — Zur Reduction von m-Nitranilin zu m-Phenylendiamin wird wie oben verfahren, nur besteht die Kathodenflüssigkeit aus 1440 Th. Kochsalzlösung, 50 bis 100 Th. Kupferpulver und 138 Th. m-Nitranilin. Das gebildete m-Phenylendiamin befindet sich nach der Elektrolyse theilweise gelöst, theilweise suspendirt und kann nach den bekannten Methoden isolirt werden. Ausbeute etwa 80 Proc. — Zur Reduction von α-Nitronaphtalin zu α-Naphtylamin. Es wird unter den Versuchsbedingungen wie oben verfahren und der Kathodenraum mit 1440 Th. concentrirter Kochsalzlösung, 50 bis 100 Th. Kupferpulver und 173 Th. α-Nitronaphtalin beschickt. Das α-Naphtylamin wird nach bekannten Verfahren isolirt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 131 404) wird die Reduction statt unter Anwendung einer Kupferkathode mit Hilfe beliebiger Metallkathoden bei Gegenwart von Kupferpulver oder Kupfersalzen ausgeführt. Zur Reduction des Nitrobenzols zu Anilin unter Verwendung einer Platinkathode in Gegenwart von Kupferpulver trennt man mittels Diaphragmas eine elektrolytische Zersetzungszelle in Anoden- und Kathodenraum. In den ersteren, der mit einer Kohlen- oder sonstigen indifferenten Anode versehen ist, bringt man eine concentrirte Kochsalzlösung. Der Kathodenraum, in welchem sich ausser einer Platinelektrode eine gute Rührvorrichtung sowie ein Schlangenrohr (aus Platin) zum Kühlen oder Erwärmen der Flüssigkeit befindet, wird mit 1440 Th. concentrirter Kochsalzlösung und etwa 100 Th. fein vertheiltem Kupferpulver beschickt. — Man lässt nun einen Strom von der Dichte 1500 bis 2000 Ampère auf 1 qm Kathodenfläche die Zelle passiren und trägt nach und nach 123 Th. Nitrobenzol in den Reductionsraum ein. Man elektrolysirt zweckmässig bei einer Temperatur von 80 bis 100° und unterbricht, nachdem die zur Anilinbildung berechnete Strommenge durch die Zelle gegangen ist. Das in guter Ausbeute entstandene Anilin wird nach einer der üblichen Methoden isolirt und gereinigt. — Zur Reduction des Nitrobenzols zu Anilin unter Verwendung einer Zinnkathode in Gegenwart von Kupferpulver sind Versuchsanordnung und Mengenverhältnisse dieselben wie in Beispiel 1, nur wird statt der Platinkathode eine solche aus Zinn verwendet. Die Ausbeute an Anilin ist gut. — Zur Reduction des Nitrobenzols zu Anilin unter Verwendung einer Kupferkathode in Gegenwart von Kupferchlorür wird wie im Beispiel 1 verfahren, nur verwendet man eine Kathode aus Kupfer und setzt an Stelle von Kupferpulver etwa 100 Th. Kupferchlorür der Kathodenflüssigkeit zu. — Zur Reduction des Nitrobenzols zu Anilin unter Verwendung einer Nickelkathode in Gegenwart von Kupfervitriol wird der Kathodenraum mit 1440 Th. concentrirter Kochsalzlösung und 100 Th. Kupfervitriol beschickt, als Kathode dient eine Nickelelektrode; sonst sind die Versuchsbedingungen wie in Beispiel 1.

Verfahren zur Darstellung von Trinitrobenzoësäure aus Trinitrotoluol der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron (D. R. P. Nr. 127 325) besteht darin, dass man das Trinitrotoluol in starker Schwefelsäure mit Chromsäure oxydirt. — 40 Th. Trinitrotoluol werden mit 400 Th. starker Schwefelsäure versetzt und unter Rühren 45 Th. Chromsäureanhydrid allmählich eingetragen, wobei die Temperatur stets bei 40 bis 50° erhalten wird; nachdem alle Chromsäure eingetragen ist, wird bei dieser Temperatur noch einige Zeit gerührt und dann das Gemisch auf Eis gegossen. Die sich ausscheidende Trinitrobenzoësäure wird abfiltrirt und lässt sich durch Lösen in verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit Schwefelsäure leicht reinigen.

Verfahren zur Ueberführung der substituirten Benzylchloride, welche in dem durch Chlorirung von o-Nitrotoluol bei höherer Temperatur gewonnenen Chlorirungsproduct enthalten sind, in o-Chlorbenzylalkohol und o-Nitrobenzylalkohol derselben Chem. Fabrik (D. R. P. Nr. 128 046) ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Verseifung durch Verrühren des Chlorirungsproductes mit wässerigen Alkalicarbonatlösungen bei einer Temperatur von 80 bis 90° bewirkt. — 500 k Rohchlorirungsproduct des o-Nitrotoluols werden mit einer Lösung von 300 k reiner Ammoniaksoda in 40 hl Wasser bei 85° ungefähr 24 Stunden lang, am besten unter Luftabschluss, gut verrührt, wobei das Fortschreiten bez. das Ende der Verseifung durch Bestimmung des Chlornatriumgehaltes controlirt wird. Nach beendigter Verseifung lässt man unter Rühren erkalten und trennt das Oel, welches nunmehr aus einer Lösung von o-Nitrobenzylalkohol und o-Chlorbenzylalkohol in o-Nitrotoluol und o-Chlortoluol besteht, von der Salzlösung. Aus dieser lassen sich noch geringe Mengen Nitrobenzylalkohols durch Eindampfen gewinnen.

Verfahren zur Trennung von o-Nitrobenzylalkohol und o-Chlorbenzylalkohol voneinander, sowie vom o-Nitrotoluol und o-Chlortoluol der Chem. Fabrik Griesheim-Elektron (D. R. P. Nr. 128 998) ist dadurch gekennzeichnet, dass man das Gemisch dieser Körper einer fractionirten Destillation im Vacuum unterwirft. — Das gemäss Pat. 128 046 gewonnene Verseifungsöl wird, nachdem es von der Salzlösung getrennt ist, in einem hierzu geeigneten, mit Colonne und Condensator versehenen Apparate der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Hierbei gewinnt man in den ersten Fractionen reines o-Chlortoluol, sodann reines o-Nitrotoluol, hierauf, meist nach einer kleinen Zwischenfraction, reinen o-Chlorbenzylalkohol. Diese Zwischenfraction wird nochmals destillirt; zuvor kann man derselben durch Abkühlen den grösseren Theil des o-Chlorbenzylalkohols, der in der Kälte auskrystallisirt, entziehen. Nachdem sämmtlicher o-Chlorbenzylalkohol überdestillirt ist, was man am Stande des Thermometers leicht erkennen kann, empfiehlt es sich, die Destillation zu unterbrechen und den rückständigen o-Nitrobenzylalkohol aus einem einfachen Destillationsapparat ohne jede Fractionirvorrichtung im Vacuum überzutreiben.

Darstellung von Brenzcatechinmonosulfosäure. Dieselbe Chemische Fabrik Griesheim-Elektron (D. R. P. Nr. 137119) hat gefunden, dass man aus o-Dichlorbenzolsulfosäure mittels Alkalischmelze leicht Brenzcatechinsulfosäure nach folgender Umsetzungsgleichung darstellen kann:

$$C_6H_3(Cl)_2SO_3Na + 4\,NaOH = C_6H_3(ONa)_2SO_3Na + 2\,NaCl + 2\,H_2O.$$

Das Ausgangsmaterial, o-dichlorbenzolsulfosaures Natrium oder Kalium, kann man dadurch billig beschaffen, dass man die beim Sulfiren des rohen Dichlorbenzols entstehende o-Dichlorbenzolsulfosäure nach dem Abscheiden des ausgeschiedenen p-Dichlorbenzols aus dem Sulfirungsgemisch mit Chlornatrium oder Chlorkalium aussalzt. — Man bringt z. B. in einem eisernen Rührkessel 200 k Aetznatron und 30 *l* Wasser zum Schmelzfluss und trägt bei einer Temperatur von 220 bis 230° 100 k des getrockneten o-dichlorbenzolsulfosauren Natriums ein. Nach wenigen Stunden ist die Umsetzung vollendet, was man durch Bestimmung des in der Schmelze enthaltenen Chlornatriums leicht feststellen kann. Die Schmelze wird nunmehr in Wasser aufgelöst, mit Schwefelsäure neutralisirt und eingedampft, wobei sich der grösste Theil des schwefelsauren Natriums ausscheidet und entfernt werden kann. Aus dem Filtrat lassen sich nach der von Barth und Schmidt angegebenen Methode (Ber. deutsch. 12, 1261) die freie Brenzcatechinsulfosäure oder deren Salze darstellen. Von dieser Isolirung kann man absehen, wenn man das erhaltene Filtrat nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure direct auf Brenzcatechin verarbeitet.

Verfahren der Ueberführung aromatischer Diazoverbindungen in Sulfinsäuren durch schweflige Säure und Kupfer, Kupferoxyd oder Kupfersalz der Basler chemische Fabrik (D. R. P. Nr. 130119) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei Gegenwart von Alkohol, Natriumbisulfit und einer nur geringen Menge von Kupfer, Kupferoxyd oder Kupfersalz ausgeführt wird. — Zur Darstellung der Benzolsulfinsäure werden z. B. 9,3 Th. Anilin in 40 Th. 20proc. Salzsäure gelöst und mit 7 Th. Natriumnitrit, gelöst in 10 Th. Wasser, bei 0 bis 5° diazotirt. Zu dieser Diazolösung werden unter Umrühren 30 Th. einer 40proc. Natriumbisulfitlösung und 30 Th. einer 35proc. alkoholischen schwefligen Säure zwischen 0 und 5° hinzugefügt, dann mit einer concentrirten wässerigen Lösung von 2,5 Th. Kupfervitriol versetzt. Unter weiterem Umrühren lässt man die Temperatur auf 15 bis 20° steigen. Nach Beendigung der Stickstoffentwickelung wird die Flüssigkeit mit Soda neutralisirt, dann der Alkohol davon abdestillirt und die abgekühlte filtrirte Lösung mit Salzsäure an-

gesäuert; die sich beim Ansäuern der Lösung ausscheidende Sulfinsäure wird abfiltrirt und durch Lösen in Soda und Wiederfällen mit Salzsäure gereinigt. — Für o-Toluolsulfinsäure wird die aus 10,7 Th. ortho-Toluidin und 40 Th. 20proc. Salzsäure mit einer Lösung von 7 Th. Natriumnitrit in 10 Th. Wasser unter Eiskühlung dargestellte Diazolösung in ein Gemisch, bestehend aus 30 Th. 35proc. alkoholischer schwefliger Säure, 35 Th. einer 40proc. Natriumbisulfitlösung und einer concentrirten wässerigen Lösung von 2,5 Th. Kupfervitriol unter gutem Umrühren bei etwa 15 bis 20° einlaufen gelassen. Nach Beendigung der Reaction wird die Lösung mit Soda neutralisirt, der Alkohol verdampft und die Toluolsulfinsäure mit Salzsäure abgeschieden. — Für Sulfinbenzoësäuremethylester werden 15 Th. Anthranilsäuremethylester mit 22 Th. 36,5proc. Salzsäure und 40 Th. Alkohol gelöst und mit 7 Th. Natriumnitrit, gelöst in 20 Th. Wasser, bei 0 bis 5° diazotirt. Die Diazolösung wird mit 35 Th. einer 40proc. Natriumbisulfitlösung unter Abkühlung vermischt und das Ganze in eine Mischung von 40 Th. 30proc. alkoholischer schwefliger Säure und einer concentrirten wässerigen Lösung von 2,5 Th. Kupfervitriol unter Umrühren bei etwa 10° eingetragen. Aus dem Reactionsproduct wird nach dem Neutralisiren mit Soda der Alkohol abdestillirt und der Sulfinbenzoësäureester mit Salzsäure gefällt. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt der Sulfinbenzoësäuremethylester bei 98 bis 99°. Während man die Sulfinsäurebildung bei obigen Beispielen am zweckmässigsten zwischen 0 und 20° vor sich gehen lässt, muss man die Darstellung von Sulfinsäuren aus beständigeren Diazoverbindungen bei höherer Temperatur vornehmen. — Für Anisolsulfinsäure werden 12 Th. o-Anisidin in 20 Th. Alkohol und 27 Th. 30proc. Salzsäure gelöst und mit einer concentrirten wässerigen Lösung von 7 Th. Natriumnitrit zwischen 0 und 10° diazotirt. Die Diazolösung wird mit 50 Th. 25proc. alkoholischer schwefliger Säure vermischt und dazu eine concentrirte wässerige Lösung von 2,5 Th. Kupfervitriol hinzugefügt. Diese Mischung wärmt man auf 30° und trägt dann langsam eine Natriumbisulfitlösung, enthaltend 14 Th. Bisulfit, unter Umrühren ein, die Temperatur lässt man während der Reaction nicht unter 30° fallen. Die Anisolsulfinsäure wird dann wie die Sulfinsäuren in obigen Beispielen isolirt. — Statt Kupfervitriol kann man in obigen Beispielen auch die äquivalenten Mengen Kupferchlorid, Kupferoxydul, Kupferoxydulsalze oder Kupferpulver nehmen. So kann man für die Darstellung der Benzolsulfinsäure angegebenen Verfahren die 2,5 Th. Kupfervitriol durch aus 2,5 Th. Kupfervitriol gefälltes Cuprohydroxyd ersetzen. Ebenso kann man aus 2,5 Th. Kupfervitriol zunächst mit Natronlauge und Traubenzucker Kupferoxydul darstellen und das von den Mutterlaugen abgesaugte und ausgewaschene Product anstatt des Kupfervitriols verwenden. Man kann aber auch das aus 2,5 Th. Kupfervitriol erhaltene Kupferoxydul in wässeriger schwefliger Säure und Kochsalzlösung lösen und die im 1. Beispiel angegebene Kupfersulfatlösung durch diese Lösung substituiren. Endlich kann man aus

den 2,5 Th. Kupfervitriol das Kupfer mit der nöthigen Menge Zink als Kupferpulver fällen und die mit alkoholischer schwefliger Säure und Natriumbisulfit vermischte Diazolösung damit behandeln.

Darstellung von Salicylsäure. Nach Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) (D. R. P. Nr. 133 500) erfolgt bei der synthetischen Darstellung des Phenols aus benzolsulfosaurem Natron durch Verschmelzen mit Aetznatron die Umsetzung im Wesentlichen nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5SO_3Na + 2\,NaOH = C_6H_5ONa + Na_2SO_3 + H_2O.$$

Es hat sich nun ergeben, dass sich das erhaltene Gemisch von Phenolnatron und Natriumsulfit ganz vorzüglich zur directen Darstellung von Salicylsäure eignet. — Eine in bekannter Weise ausgeführte Schmelze aus 200 k benzolsulfosaurem Natron und 111 k Aetznatron wird heiss auf Eisenbleche gebracht und nach dem Erkalten gepulvert. Das Pulver wird unter den bekannten Bedingungen durch Ueberleiten von Kohlensäure in Natriumsalicylat übergeführt, aus welchem die Salicylsäure in üblicher Weise abgeschieden und gereinigt wird. — Anstatt die Schmelze trocken zu verwenden, kann man dieselbe auch in möglichst wenig Wasser lösen, wobei ein Theil des Sulfits ungelöst bleibt, und so entfernt werden kann. Diese concentrirte Lösung von Phenolnatrium und Alkalisulfit wird dann zur Trockne verdampft und mit Kohlensäure behandelt.

Verfahren zur Darstellung des p-Nitrosocarbazols von H. Schott (D. R. P. Nr. 134 983) ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Lösung des am Stickstoff nitrosirten Carbazols in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur mit conc. wässeriger Salzsäure in Reaction bringt. 5 k trockenes Nitrosocarbazol werden unter schwachem Erwärmen und Rühren in 50 bis 60 k Eisessig gelöst und die Lösung auf gewöhnliche Temperatur (10 bis 20°) abgekühlt. Alsdann lässt man unter scharfem Rühren 20 bis 30 *l* conc. Salzsäure (20 bis 22° B.) schnell in die dunkle Lösung fliessen. Die Farbe schlägt sofort in tiefroth um, und die Umlagerung ist nach ganz kurzer Zeit vollendet. Man rührt etwa $^1/_4$ Stunde langsam durch und lässt dann die tiefrothe Lösung schnell und unter möglichst intensivem Rühren in 70 bis 100 *l* Wasser einfliessen. Das p-Nitrosocarbazol scheidet sich in gelb- bis blaugrünen Flocken ab, die durch Absaugen oder dergl. von der Lösung getrennt werden. Die scharf abgepresste, noch feuchte Substanz kann direct reducirt oder auf Nitroproduct oder Sulfosäuren verarbeitet werden. — Die Mischung von Essigsäure und Salzsäure, welche das Filtrat von der p-Nitrosoverbindung darstellt, kann in der Weise aufgearbeitet werden, dass durch Zusatz der entsprechenden Menge von gebranntem oder kohlensaurem Kalk die Salzsäure gebunden und durch Abdestilliren, welches vortheilhaft im Vacuum geschieht, die angewendete Essigsäure zunächst als etwa 50proc. Säure wiedergewonnen wird, welche, wenn erwünscht, auf die hohe Concentration des Eisessigs gebracht werden kann. — Während die Umlagerung selbst vortheilhaft mit nur 5 bis 10 k Nitrosocarbazol durchgeführt wird, kann das vorhergehende Auflösen in

Eisessig und die nachfolgende Aufarbeitung nach dem Einfliessen in Wasser in beliebig grossen Mengen geschehen. — Soll die p-Nitrosoverbindung in Substanz dargestellt werden, so wird die noch feuchte Substanz wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen, gut abgesaugt, abgepresst und bei 50 bis 60° getrocknet. Die so erhaltene Verbindung stellt ein mehr oder weniger lockeres Pulver von gelb- bis blaugrüner Farbe dar; sie ist in Alkohol, Benzol und Aether leicht löslich mit eigenthümlich bräunlichgelber Farbe. Die alkoholische Lösung wird durch Natronlauge tiefroth gefärbt. — Diese p-Nitrosoverbindung geht durch Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium in eine Base über, welche bis 243° sintert und bei 247 bis 251° unter Schwarzwerden schmilzt und deren salzsaures Salz in wässeriger Lösung Ligninsubstanz intensiv ziegelroth färbt. Durch Diazotiren und nachfolgende Kuppelung mit Naphtalinsulfosäuren werden Wollfarbstoffe erhalten.

Verfahren zur Darstellung hydroxylhaltiger Nigrosine aus p-Amidophenol von Ch. Rudolph (D. R. P. Nr. 132 644) besteht darin, dass letzteres mit aromatischen Nitroverbindungen bei Gegenwart von Salzsäure als Condensationsmittel auf höhere Temperatur erhitzt wird. Z. B. wird ein Gemenge von 10 k p-Amidophenol mit 5 k salzsauren p-Amidophenol und 6 k o-Nitrophenol langsam bis zum Eintreten der lebhaften Reaction (bei etwa 145°) erhitzt; sobald diese nachgelassen hat, erhitzt man noch einige Stunden auf 160 bis 170°. Man erhält eine nach dem Erkalten harte, metallglänzende Schmelze, welche durch Auflösen in verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure aufgearbeitet werden kann. — 11 k p-Amidophenol, 15 k salzsaures p-Amidophenol und 12 k Nitrobenzol werden zusammen gemischt und im Laufe von 7 Stunden langsam von 140 bis 180° bis zur Beendigung der Farbstoffbildung erhitzt. — Man ersetzt in dem vorigen Ansatz das Nitrobenzol durch 16 k p-Nitranilin und erhitzt 6 Stunden lang von 130 bis 170°. — Ein Gemenge von 16,5 k p-Amidophenol, 22 k salzsaurem p-Amidophenol und 7 k Dinitrophenol ($OH : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) wird im Laufe von 2 Stunden von 125 bis 200° erhitzt. Die erhaltene Schmelze zeigt ebenfalls einen Metallglanz. An Stelle von Dinitrophenol kann man auch Pikrinsäure verwenden.

Zur Darstellung von Jodderivaten der aromatischen Monoamidomonosulfosäuren lassen Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 129 808) auf diese Chorjod einwirken. Für Jodsulfanilsäure bläst man in eine auf 10° abgekühlte Lösung von 173 g Sulfanilsäure in 27 *l* Wasser und 244 g conc. Salzsäure vermittels eines Luftstromes 162 g Chlorjod ein. Nach mehrstündigem Rühren wird die Lösung auf etwa $^1/_5$ ihres Volumens concentrirt, wobei die anfangs dunkle Farbe der Lösung hell wird und beim Erkalten zu einer aus kleinen weissen Nädelchen bestehenden Masse der Monojodsulfanilsäure erstarrt. Die neue Säure ist in Wasser sehr leicht löslich, sie lässt sich aus verdünnten Lösungen durch Kochsalz nicht fällen, die Diazoverbindung ist gelb gefärbt. — Für Jod-o-Toluidinsulfosäure werden in eine Lösung von

280 g o-Toluidinsulfosäure ($NH_2:CH_3:SO_3H = 1:2:5$) in 17 *l* Wasser und 1096 g Salzsäure (30° B.) bei 10° 250 g Chlorjod eingeleitet. Sehr bald erfolgt die Abscheidung der Jodtoluidinsulfosäure, die nach einiger Zeit ganz vollendet ist. Eine Reinigung des Productes ist nicht erforderlich. — Für Dijodsulfanilsäure werden in dem obigen Beispiele 325 g Chlorjod verwendet und im Uebrigen ebenso verfahren. Die Lösung braucht kaum eingedampft zu werden, da die Dijodsulfanilsäure sich auch aus verdünnter, wässeriger Lösung durch Kochsalz aussalzen lässt. Zum Entfärben wird sie in der Kälte mit etwas Thierkohle behandelt. Die neue Verbindung ist in Wasser schwer löslich, die Diazoverbindung ist gelb gefärbt und gleichfalls in Wasser wenig löslich. — Eine Lösung von 195 g entwässertem sulfanilsaurem Natrium in 0,5 *l* Wasser lässt man langsam unter Rühren in eine Lösung von 325 g Chlorjod in 2,5 *l* Wasser und 366 g conc. Salzsäure einlaufen. Nach mehrstündigem Rühren wird die Flüssigkeit durch Eindampfen etwas concentrirt und das Product durch Aussalzen in fester Form erhalten. — Für Dijodmetanilsäure leitet man in eine Lösung von 173 g Metanilsäure in 13 *l* Wasser und 244 g conc. Salzsäure bei etwa 10° 325 g Chlorjod ein, die Dijodmetanilsäure scheidet sich allmählich in Form von Blättchen ab, die nach dem Abfiltriren aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt und in farblosen Blättchen erhalten wird. Die Diazoverbindung ist gelb gefärbt und in Wasser schwer löslich.

Darstellung von Nitroresorcin. Nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 127 283) erhält man beim Kochen der Nitroacetylmetanilsäure mit einer concentrirten Sodalösung oder mit verdünnter Natronlauge am Rückflusskühler fast ausschliesslich die Nitrophenolsulfosäure, indem die Reaction bei der Abspaltung der Acetamidogruppe stehen bleibt; wird hingegen mit starker Natronlauge unter Druck auf 135° kurze Zeit erhitzt, so wird, wie die weiteren Untersuchungen ergeben haben, auch die Sulfogruppe angegriffen, und es bildet sich fast ausschliesslich Nitroresorcin. — Die aus 120 k Acetylmetanilsäure erhaltene Nitroverbindung wird mittels Soda in etwa 350 *l* kochendem Wasser gelöst, so dass das Gesammtvolumen 500 *l* beträgt. Man fügt nun 500 k Natronlauge von 40° B. hinzu und erhitzt das Gemisch im Druckkessel $^1/_2$ Stunde auf 135°. Nach dem Erkalten wird der Druckkesselinhalt mit Salzsäure neutralisirt und abgekühlt. Das Mononatriumsalz des Nitroresorcins scheidet sich hierbei in gelben blätterigen Krystallen ab.

Verfahren zur Darstellung von Nitrophenylendiamin der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 130 438) besteht darin, dass man p-Nitranilinsulfosäure ($NH_2:SO_3H:NO_2 = 1:3:4$) mit wässerigem Ammoniak unter Druck auf Temperaturen über 120° erhitzt. — 5 k p-Nitranilinsulfosäure werden mit 20 k Ammoniak von 25 Proc. etwa 3 Stunden auf 170 bis 180° im Autoclaven erhitzt. Nach dem Erkalten hat sich der grösste Theil des Nitrophenylendiamins in Krystallen abgeschieden. — Erhitzt man anstatt

wie im vorstehenden Beispiel angegeben nur auf etwa 125°, so erfordert die Reaction zu ihrer Vollendung längere Zeit.

Verfahren zur Darstellung der p-Chlor-o-amidophenol-o-sulfosäure der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 132 423) besteht darin, dass man p-Dichlorbenzolmonosulfosäure mit wässerigem Alkali unter Druck erhitzt, die entstandene p-Chlorphenolsulfosäure nitrirt und die erhaltene Nitrochlorphenolsulfosäure reducirt. — Zur Darstellung des p-chlorphenolsulfosauren Natrons werden in eine Lösung von 500 Th. Natronhydrat und 1000 Th. Wasser 500 Th. feinst gepulvertes Natronsalz der p-Dichlorbenzolsulfosäure eingerührt und die Schmelze 12 Stunden auf 170 bis 190° Innentemperatur erhitzt. Nach dem Erkalten wird der entstandene dicke Brei mit etwa 500 Th. heissen Wassers verdünnt und mit 1100 Th. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. angesäuert. Man saugt alsdann das abgeschiedene Natronsalz der p-Chlorphenol-o-sulfosäure ab. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und wird auf Zusatz von Kochsalz zur wässerigen Lösung in Form eines feinkrystallinischen Niederschlages gefällt. Es krystallisirt aus heissem Alkohol, in welchem es etwas löslich ist, in dünnen, farblosen Blättchen. — Zur Nitrirung der p-Chlorphenolsulfosäure wird in eine Lösung von 231 Th. Natronsalz der p-Chlorphenolsulfosäure in 1500 Th. Schwefelsäure von 66° B. unterhalb 0° ein Gemisch von 102 Th. Salpetersäure von 40° B. und 102 Th. Monohydrat unter Rühren langsam eintropfen gelassen. Sodann wird auf 4000 Th. Eis gegossen und durch Sättigen der Flüssigkeit mit Chlorkalium das Kalisalz der Nitro-p-chlorphenolsulfosäure als hellgelber, krystallinischer Niederschlag gefällt oder aber durch Kalken die vorhandene Schwefelsäure entfernt u. s. w. Die Reduction der erhaltenen Nitrochlorphenolsulfosäure erfolgt in der üblichen Weise.

Zur Darstellung der Di-m-amido-p-chlorbenzylsulfosäure lässt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 134 988) auf p-Chlorbenzylsulfosäure in schwefelsaurer Lösung 2 Mol. Salpetersäure einwirken und reducirt die entstandene Di-m-nitro-p-chlorbenzylsulfosäure. — Es werden z. B. 228,5 Th. (1 Mol.) p-chlorbenzylsulfosaures Natron (vgl. Ann. 154, 56) bei gewöhnlicher Temperatur in 1500 Th. Schwefelsäure von 66° B. gelöst und bei 20 bis 30° unter Rühren ein Gemisch aus 220 Th. Salpetersäure von 40° B. und 220 Th. Schwefelsäure von 66° B. einfliessen gelassen. Hierauf wird auf 60° erwärmt, bis die angewendete Salpetersäure verbraucht ist. Die Dinitrosäure scheidet sich zum Theil schon in der Wärme, reichlicher beim Erkalten, in Form von farblosen Krystallen ab. — Zur Gewinnung der Dinitrosäure verdünnt man mit nicht zu viel (etwa 1000 Th.) Eiswasser und filtrirt die freie Säure ab oder man fällt durch Zusatz von Chlorkalium zu der verdünnten Lösung ein Gemisch aus Kaliumsalz und freier Säure. — Zur Ueberführung in die Diamidoverbindung wird die abgeschiedene Dinitrosäure mit den üblichen Reductionsmitteln behandelt. Zweckmässig geschieht die Reduction mit Eisen und etwas Essigsäure.

Aus der Reductionsmasse wird nach dem Versetzen mit Soda und Filtriren eine Lösung des leicht löslichen Natronsalzes der Diamidosäure erhalten, aus der sich beim Ansäuern die freie Diamidosäure in Form von blassröthlichen Nädelchen abscheidet, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser rein weiss erhalten werden. Die Di-m-amido-p-chlorbenzylsulfosäure ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in kochendem Wasser und in Alkalien. Durch Eisenchlorid entsteht in einer wässerigen Lösung eine Rothfärbung, welche allmählich durch Violett in Blau übergeht; in verdünnter, schwach mineralsaurer Lösung entsteht durch salpetrige Säure eine braunrothe trübe Färbung.

Verfahren zur Darstellung von p-Chlor-o-amidosalicylsäure derselben Bad. Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 137 118) besteht darin, dass man auf Salicylsäure, gelöst in Nitrobenzol, die berechnete Menge Chlor einwirken lässt, die entstandene Chlorsalicylsäure in concentrirt schwefelsaurer Lösung bei Temperaturen unter 0° mit einem die berechnete Menge Salpetersäure enthaltenden Nitrirgemisch behandelt, die Nitrochlorsalicylsäure bez. deren Salze durch Erwärmen mit Alkalibisulfiten in wässeriger Lösung reducirt und das Reductionsproduct durch darauffolgendes Kochen mit überschüssigen Mineralsäuren isolirt. — Zur Darstellung der p-Chlorsalicylsäure werden 138 Th. Salicylsäure in 700 Th. Nitrobenzol suspendirt und bei 50 bis 60° unter häufigem Umschütteln 71 Th. Chlor eingeleitet. Die gebildete Chlorsalicylsäure wird durch mehrmaliges Ausschütteln mit verdünnter Sodalösung vom Nitrobenzol getrennt und aus den alkalischen Lösungen durch Versetzen mit Mineralsäuren in Form eines farblosen, krystallinischen Pulvers abgeschieden. Der Schmelzpunkt des rohen Productes liegt bei 160 bis 165°; es besteht zu etwa 95 Proc. aus reiner p-Chlorsalicylsäure. — Zur Darstellung der Nitrochlorsalicylsäure werden 344 Th. p-Chlorsalicylsäure in 1600 Th. Schwefelsäure von 66° B. bei 30 bis 40° gelöst und in die auf —5 bis 0° abgekühlte Lösung eine Mischung von 218 Th. Salpetersäure von 40° B. und 218 Th. Monohydrat unter Rühren einlaufen gelassen, so dass die Temperatur von 0° nicht überschritten wird. Nach drei- bis vierstündigem Rühren ist die angewendete Salpetersäure verschwunden; man giesst alsdann auf etwa 2000 Th. Eis, saugt ab und presst. — Zweckmässig wird zur Verarbeitung auf Amidosäure der erhaltene Presskuchen feucht weiter verarbeitet. — Zur Darstellung der Chloramidosalicylsäure werden 375 Th. Chlornitrosalicylsäure bez. eine entsprechende Menge feuchten Presskuchens mit etwas Wasser und so viel Sodalösung aufgeschlemmt, bis auf weiteren Zusatz von Sodalösung keine Kohlensäureentwickelung mehr eintritt. Man versetzt das orangefarbene Gemisch alsdann mit 2700 Th. Bisulfitlösung von 40° B. und erwärmt $1^1/_2$ bis 3 Stunden am Rückflusskühler. Die entstandene fast farblose Lösung wird mit etwa 1200 Th. Salzsäure von 21° B. versetzt und so lange im Kochen erhalten, bis keine schweflige Säure mehr vorhanden ist. Die Chloramidosalicylsäure ist theilweise als salzsaures Salz in Lösung und

wird durch vorsichtigen Alkalizusatz gefällt, theilweise hat sie sich in Form von freier Säure in glänzenden, fast farblosen Kryställchen schon während des Kochens mit Salzsäure abgeschieden. — Die freie Säure, aus der Lösung des Natronsalzes bei genauem Neutralisiren in breiten Nädelchen abgeschieden, ist sehr schwer löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und schmilzt unter Zersetzung bei 236°. Das Natronsalz (kleine lanzettförmige Nadeln) ist löslich in Wasser und scheidet sich auf Zusatz von Kochsalzlösung zur concentrirten wässerigen Lösung leicht wieder ab. — Das salzsaure Salz ist bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure ziemlich leicht löslich.

Zur Darstellung von Nitrochloramidophenolmethyläther:

OCH_3 | NH_2 | NO_2 | Cl

führt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D.R.P.Nr. 137956) Nitro-p-Bichlorbenzol durch Einwirkung von Methylalkohol und Alkali in Nitrochlorphenolmethyläther über, reducirt den letzteren zu Amidochlorphenolmethyläther, acetylirt diese Base, nitrirt das Acetylderivat in Schwefelsäurelösung und spaltet schliesslich aus der erhaltenen Nitroacetatverbindung die Acetylgruppe ab. Es werden z. B. 20 k Nitro-p-Bichlorbenzol, 75 k Methylalkohol und 16,5 k Natronlauge von 44° B. so lange am Rückflusskühler erhitzt, bis die Umsetzung zu Nitrochlorphenolmethyläther vollendet ist. Das Reactionsgemisch wird dann durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure neutral gemacht und der Ueberschuss des Methylalkohols abdestillirt. Nach dem Erkalten wird der ausgeschiedene Nitrochlorphenolmethyläther abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Durch Umkrystallisiren kann derselbe gereinigt werden und zeigt dann den Schmelzpunkt von 98°. Für die weitere Bearbeitung benutzt man jedoch am vortheilhaftesten das direct erhaltene Rohproduct und führt dasselbe durch Reduction mit Eisen- und Salzsäure in p-Chlor-o-Amidophenolmethyläther über. Diese Base schmilzt, aus Benzol umkrystallisirt, bei 84°. Sie liefert, in der üblichen Weise acetylirt, eine Acetverbindung, welche bei 104° schmilzt. Löst man 40 k dieser letzteren in 160 k Schwefelsäure von 66°, lässt in diese Lösung eine Mischung von 21,5 k Salpetersäure 40° und 21,5 k Schwefelsäure 66° bei 20 bis 25° einlaufen, hält das Reactionsgemisch dann einige Zeit lang auf 30° und giesst dann in Eiswasser, so scheidet sich die entstandene Nitroacetverbindung aus. Man trennt dieselbe durch Abfiltriren von den Mutterlaugen und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus. Aus Xylol umkrystallisirt, zeigt die Nitroacetverbindung den

Schmelzpunkt von 193°. Zur Umwandlung in den Chloramidonitrophenolmethyläther kann man die abfiltrirte feuchte Nitroacetverbindung mit Wasser anschlemmen und nach Zusatz von Natronlauge einige Zeit lang auf etwa 90° erwärmen; nach dem Erkalten filtrirt man den ausgeschiedenen Nitroamidokörper ab, wäscht denselben aus und trocknet ihn. Der so erhaltene Nitrochloramidophenolmethyläther ist eine schwache Base, deren Salze in Wasser dissociiren; er löst sich in Benzol und kann aus diesem Lösungsmittel in bei 132° schmelzenden Krystallen erhalten werden. — Der bisher unbekannte Nitrochloramidophenolmethyläther ist eine sehr reactionsfähige Substanz, die als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Farbstoffen mannigfacher Art dienen soll; er kann ferner in der Färberei bez. Druckerei Anwendung finden, da seine Diazoverbindung sich auf der Faser mit β-Naphtol combiniren lässt unter Erzeugung eines feurigen und kräftigen Orange.

Zur Darstellung von Chloramidoresorcindialkyläthern bringt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 135 331) 2.4.5-Trichlornitrobenzol mit Alkalihydrat in methylbez. äthylalkoholischer Lösung zur Reaction und reducirt die entstehenden Chlornitroresorcinäther. — Zur Darstellung von Chloramidoresorcindimethyläther werden 680 Th. 2.4.5-Trichlornitrobenzol in 1000 Th. warmem Holzgeist gelöst, und dann nach und nach eine Lösung von 375 Th. Kalihydrat in 1000 Th. Holzgeist zugegeben. Die Flüssigkeit geräth durch die Reactionswärme ins Sieden. Nach Beendigung der Hauptreaction wird noch einige Zeit auf dem Wasserbade zum Kochen erhitzt und dann die heisse Holzgeistlösung (u. U. unter vorherigem Zusatz von noch etwas Holzgeist) vom gebildeten Chlorkalium abfiltrirt. Beim Erkalten krystallisirt die Hauptmenge des Chlornitroresorcindimethyläthers aus; der Rest kann durch Abdampfen des Holzgeistes gewonnen werden; erforderlichenfalls kann er durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Nach dem Eintragen des so gewonnenen Productes in ein Gemisch von Wasser, Eisen und Essigsäure vollzieht sich unter lebhafter Reaction die Reduction, die nach etwa drei Stunden beendet ist. Durch Ausziehen der durch Soda alkalisch gemachten Reactionsmasse mit Aether, Benzol, Xylol oder anderen geeigneten Lösungsmitteln und Verdunsten der letzteren kann man den Amidokörper als solchen gewinnen, oder man kann das Chlorhydrat desselben durch Einleiten von Salzsäuregas in dem Auszug fällen. In gleicher Weise verfährt man bei Darstellung des Diäthylderivates.

Verfahren zur Darstellung eines Nitroderivats des Carbazols von E. Wirth (D. R. P. Nr. 128 853) ist gekennzeichnet dadurch, dass eine Lösung von Nitrosocarbazol in einer mit Salpetersäure nicht mischbaren Flüssigkeit mit Salpetersäure, vortheilhaft vom spec. Gew. 1,2 oder höher in der Kälte oder Wärme behandelt wird. — 100 k Nitrosocarbazol werden z. B. in 1000 k Benzol gelöst. Statt dessen kann auch die bei der Reinigung des Rohanthracens durch Behandeln desselben mit salpetriger Säure in Gegenwart indifferenter Lösungsmittel erhaltene

Lösung direct verwendet werden. Die Lösung des Nitrosocarbazols wird in einem geschlossenen, mit Gasableitung versehenen Gefässe mit 200 k Salpetersäure vom spec. Gew. 1,36 versetzt und unter langsamem Erwärmen so lange verrührt, bis alles Nitrosocarbazol aus der Lösung verschwunden ist, was dadurch festgestellt werden kann, dass die Lösung beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure kein grünes Oxydationsproduct des Carbazols mehr abscheidet. Die bei der Reaction entwickelten nitrosen Dämpfe können auf bekannte Weise in Salpetersäure oder salpetrige Säure übergeführt und zur Ausführung des vorliegenden Verfahrens oder zur Reinigung von Rohanthracen (s. Pat. 122852) benutzt werden. Die Reactionsmasse wird heiss oder kalt filtrirt und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen. Zur weiteren Reinigung kann die Verbindung mit Benzol o. dgl., worin sich das Nitrocarbazol nur spurenweise löst, ausgekocht werden. Das abfallende Lösungsmittel kann zu einer neuen Operation verwendet werden, ebenso die Salpetersäure nach Herstellung der nöthigen Concentrationen.

Verfahren zur Darstellung einer durch die Schwerlöslichkeit der Alkali-, Ammonium- und Erdalkalisalze ausgezeichneten Monosulfosäure des Dinitrocarbazols von E. Wirth und H. Schott (D. R. P. Nr. 128854) ist dadurch gekennzeichnet, dass nach Pat. 128853 erhältliches Dinitrocarbazol bei 80 bis 100° in überschüssiger concentrirter Schwefelsäure gelöst wird, worauf nach dem Erkalten die gebildeten Monosulfosäuren aus dem Sulfurirungsgemisch mit Wasser ausgefällt, die abgeschiedenen Monosulfosäuren in Wasser gelöst und durch Kochsalz das schwerlösliche Natronsalz der Monosulfosäure ausgefällt wird. — Z. B. werden in 100 k Schwefelsäure von der Dichte 1,84 bei 90° unter gutem Umrühren so langsam 15 k fein gemahlenes Dinitrocarbazol eingetragen, dass dasselbe stets sofort ganz gelöst wird; zum Schlusse wird kurze Zeit auf 100° erwärmt und nach dem Abkühlen in 150 *l* Wasser gegossen. Beim Erkalten scheidet sich die ganze Menge der erhaltenen Monosulfosäuren ab. Dieselben werden abfiltrirt und abgepresst und dann in 300 *l* Wasser heiss gelöst, wenn nöthig mit Knochenkohle gekocht, filtrirt. Aus der Lösung wird durch Zusatz von 10 k Kochsalz das schwer lösliche Natriumsalz der Monosulfosäure gefällt, welches abfiltrirt und durch Waschen mit Wasser oder Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser gereinigt wird. Aus der Mutterlauge lassen sich durch theilweises Abdampfen noch geringe Mengen des Salzes gewinnen.

Zur Darstellung der neutralen Ester der Acetylphenylglycin-o-carbonsäure setzen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 132422) die Acethylphenylglycin-o-carbonsäure behufs Vermeidung der Entacetylirung bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur der Einwirkung der Alkohole bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln aus. Es wird z. B. 1 Th. Acetylphenylglycin-o-carbonsäure mit 3 Th. mit Salzsäuregas gesättigten Alkohols übergossen, und das Gemisch unter zeitweisem Umschütteln

8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, wobei allmählich vollständige Lösung der Carbonsäure erfolgt. Hierauf wird die Reactionsmasse in Eiswasser gegossen, wobei sich der neutrale Ester der Acetylphenylglycin-o-carbonsäure als schweres, schnell krystallinisch erstarrendes Oel abscheidet. — Statt das Esterificirungsgemisch direct in Wasser zu giessen, kann man auch so verfahren, dass man den grössten Theil des Alkohols bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur im Vacuum abdestillirt. — Eine Mischung aus 1 Th. Acetylphenylglycin-o-carbonsäure und 4 Th. Methylalkohol wird unter Eiskühlung und Rühren langsam mit 2 Th. Schwefelsäuremonohydrat versetzt. Alsdann lässt man die Mischung unter zeitweisem Rühren bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es tritt allmählich Lösung der Säure ein und nach einigen Tagen ist die Esterbildung vollendet. Beim Eingiessen der Masse in Eiswasser scheidet sich der Dimethylester krystallinisch ab. Durch Behandeln mit Sodalösung wird er von etwa noch beigemengten geringen Mengen des Ausgangsmaterials befreit. — Auf diese Weise gelingt es leicht, die technisch wichtigen neutralen Acetylphenylglycincarbonsäureester direct in reinem Zustande und in vorzüglicher Ausbeute darzustellen.

Zur Darstellung von Nitrooxybenzylalkoholen bez. deren Alkyläthern unterwerfen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 136 680) die nach dem Verfahren des Pat. 132 475 erhältlichen Nitrooxybenzylhaloidderivate der Einwirkung von Wasser bez. Alkoholen. Es werden z. B. 100 Th. Chlormethyl-o-Nitrophenol in Alkohol gelöst und die Lösung 4 Stunden auf dem Wasserbade in starkem Sieden erhalten, wobei zweckmässig die freiwerdende Säure durch Zugabe von Alkali- oder Calciumcarbonat abgestumpft wird. Nach dem Verdunsten des Alkohols erhält man das neue Product in Form eines gelben Oeles, welches in der Kältemischung erstarrt und alsdann bei 26° schmilzt. — 100 g Chlormethyl-o-Nitrophenol werden in 1000 g Wasser suspendirt und durch Erhitzen der entstandenen Mischung in Lösung gebracht. Die so erhaltene saure Lösung wird filtrirt und darauf der Krystallisation überlassen. Dabei scheidet sich das Oxymethyl-o-Nitrophenol in schönen Säulen vom Schmelzpunkt 97° ab. Das entsprechende Derivat des p-Nitrophenols schmilzt bei 128° und bildet lange, farblose Nadeln. — Es sei bemerkt, dass es bei der durch Beispiel 2 erläuterten Reaction nicht nöthig ist, die Halogenmethylderivate erst z. B. in der im Pat. 132 475 beschriebenen Weise zu isoliren, man kann vielmehr die substituirten Oxybenzylalkohole auch aus den Nitrophenolen direct in einer Operation in der Weise darstellen, dass man das aus den substituirten Phenolen und den Halogenmethylalkoholen (bez. Formaldehyd und Halogenwasserstoffsäure) erhältliche Reactionsgemisch nach beendeter Reaction genügend verdünnt (unter Abstumpfung oder Entfernung der freien Säure) und dann erhitzt, so dass sich beispielsweise die Darstellung des Oxymethylderivates des o-Nitrophenols sehr einfach in folgender Weise ausführen lässt. — 200 g o-Nitrophenol

werden in ein Gemisch von 500 g 40proc. Formaldehyd und 1 k höchstconcentrirter Salzsäure eingetragen. Die Mischung wird darauf etwa 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wird das braune Oel von der Flüssigkeit getrennt, mit Wasser übergossen und im Dampfstrom von unverändertem o-Nitrophenol befreit. Aus der nach dem Abtreiben des o-Nitrophenols zurückbleibenden wässerigen Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten das Oxymethyl-o-Nitrophenol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 97° aus.

Verfahren zur Darstellung von Oxybenzylhaloiden der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 132 475) besteht darin, dass man Nitro- oder Halogenphenole in Gegenwart wasserentziehender Agentien der Einwirkung der Reactionsproducte von Formaldehyd bez. Formaldehyd abspaltenden Verbindungen mit conc. Halogenwasserstoffsäuren unterwirft, oder dass man conc. Halogenwasserstoffsäuren in Gegenwart der Nitro- bez. Halogenphenole auf Formaldehyd einwirken lässt. — 10 Th. p-Nitrophenol werden in 8 Th. Chlormethylalkohol gelöst und die Lösung mit 5 Th. Chlorzink versetzt. Die sich spontan erwärmende Mischung wird längere Zeit stehen gelassen. Nach etwa 24 Stunden wird aus dem entstandenen Krystallbrei das gebildete Nitrooxybenzylchlorid durch Absaugen isolirt und durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Man erhält dasselbe so in farblosen flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 132°. Das neue Product ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform, schwer löslich in Ligroïn und Aether. Das darin enthaltene Chloratom ist leicht beweglich und lässt sich beim Kochen mit Wasser gegen die Hydroxylgruppe austauschen, während beim Behandeln mit Alkoholen oder Säuren die entsprechenden Aether oder Ester entstehen. Die entsprechende Jodverbindung schmilzt bei 169°. — 40 g o-Nitrophenol werden in eine Lösung von 72 g 40proc. Formaldehyds in 360 g höchstconcentrirter Salzsäure eingetragen und das so erhaltene Gemisch unter beständigem Durchleiten von gasförmiger Salzsäure mehrere Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Das in der Flüssigkeit suspendirte Oel wird darauf noch warm von der Reactionsflüssigkeit getrennt und dann erkalten gelassen, wobei es bald zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Durch Absaugen werden diese Krystalle darauf von der noch anhaftenden Reactionsflüssigkeit befreit und durch Umkrystallisiren aus Benzol, Ligroïn oder Alkohol gereinigt. Man erhält so das neue Nitrooxybenzylchlorid in Form kanariengelber Nadeln vom Schmelzpunkt 75°. Das entsprechende Bromid ist hellgelb gefärbt und schmilzt bei 76°. Das entsprechende Jodid krystallisirt in dicken, hellgelben Säulen vom Schmelzpunkt 112°. — Eine Mischung von 1500 Th. höchstconcentrirter Salzsäure mit 300 Th. 40proc. Formaldehydlösung und 100 Th. o-Chlorphenol wird mit 10 Th. conc. Schwefelsäure versetzt und darauf etwa 1 Stunde unter häufigem Umschütteln bei etwa 50° stehen gelassen. Beim Erkalten scheidet sich ein Theil des neuen Chloroxybenzylchlorids in Form eines allmählich erstarrenden Oeles ab. Der hierbei nicht abgeschiedene Theil krystal-

lisirt aus der Reactionslösung beim längeren Stehen in Form von farblosen Krystallen. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn zeigt das Product den Schmelzpunkt 112°. Das entsprechende Derivat des p-Chlorphenols schmilzt bei 85°. — 200 g p-Nitrophenol werden in eine Mischung von 1800 cc roher Salzsäure mit 20 cc Schwefelsäure (66° B.) und 300 g Methylal eingetragen, durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und die so erhaltene Lösung unter beständigem Durchleiten von gasförmiger Salzsäure mehrere Stunden auf 65 bis 70° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der ausgeschiedene Krystallkuchen zerkleinert und aus Benzol umkrystallisirt. Es wird so das bei 132° schmelzende Nitrooxybenzylchlorid erhalten. — Diese Körper sollen als Zwischenproducte für die Darstellung von Farbstoffen und von pharmaceutischen Producten verwendet werden.

Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der Indolreihe, welche die Sulfogruppen im Benzolkern enthalten, der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 137117) besteht darin, dass man α-Methylindol (Methylketol) oder B_3-Pr_2-Dimethylindol, sowie die am Stickstoff alkylirten Derivate der genannten Indolkörper mit sulfirenden Mitteln behandelt. — 10 Th. α-Methylindol (Methylketol) werden in 20 Th. Schwefelsäuremonohydrat unter Rühren und Kühlung gelöst und in diese Lösung allmählich 80 Th. Oleum (20proc.) in der Weise eingetragen, dass die Temperatur des Reactionsgemisches nicht über 60° steigt. Die Sulfirung ist beendet, wenn eine Probe sich im Wasser klar löst und nach dem Neutralisiren mit Soda an Aether kein Methylketol mehr abgibt. Behufs Isolirung wird nach dem Verdünnen mit Wasser in der Wärme gekalkt oder mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, abfiltrirt und die Lösung stark eingedampft. Aus der abgekühlten, sehr concentrirten Lösung scheidet sich das Kalk- oder Barytsalz in krystallinischer Form ab. Versetzt man die heisse wässerige Lösung dieser Salze so lange mit kohlensaurem Natron, als noch ein Niederschlag entsteht, und filtrirt von diesem ab, so lässt sich das Filtrat bis zur Sirupconsistenz eindampfen, ohne dass eine Ausscheidung erfolgt. Erst beim Erkalten erstarrt die Masse zu dem äusserst leicht löslichen Natriumsalz. Wird die Lösung des Baryumsalzes in der Wärme so lange mit Schwefelsäure versetzt, als noch Baryumsalz sich ausscheidet, und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft, so röthet sich die Flüssigkeit sehr bald, und es scheiden sich bei starker Concentration röthlich gefärbte Krusten der freien Sulfosäure ab. — Bei Gegenwart von Salzsäure färbt die freie Sulfosäure und deren Salze den Fichtenspan in derselben Weise wie das Methylketol selbst. Ersetzt man in obigem Beispiel das α-Methylindol entweder durch

12,2 Th. Pr_{1n}-Aethyl-2-methylindol oder
11,1 Th. B_3-Pr_2-Dimethylindol oder durch
13,2 Th. B_3-Methyl-Pr_{1n}-äthyl-2-methylindol

(erhältlich nach Ann. 236, 153 für die Darstellung des Pr_{1n}-2-Dimethylindols beschriebenen Verfahren unter Verwendung von Aceton und un-

symmetrischem Aethyl-p-tolylhydrazin; farblose Krystalle, Fp. 47⁰), so entstehen analoge Sulfosäuren, deren Salze die bereits oben beschriebenen Eigenschaften zeigen. Die Sulfirung der beiden letztgenannten Indole findet, wie ebenfalls oben schon erwähnt, sehr schnell statt. — Nach Beispiel 2 werden 11,1 Th. Pr_{1n2}-Dimethylindol allmählich in 80 Th. Oleum (20proc.) unter starkem Umrühren und guter Kühlung eingetragen und dann längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur digerirt. Die Sulfirung ist beendet, wenn die Prüfung einer Probe dasselbe Resultat ergibt, wie in Beispiel 1 angegeben ist. Die Sulfirung lässt sich auch nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren mit demselben Endergebniss ausführen. Nach dem Eingiessen des Sulfirungsgemisches in Wasser scheidet sich beim Abkühlen ein kleiner Theil der gebildeten Sulfosäure in Form glänzender Blättchen ab. Wird die schwefelsaure Lösung mit Natronlauge oder Soda neutralisirt, so scheidet sich beim Erkalten fast vollständig das in glänzenden farblosen Blättchen krystallisirende Natriumsalz ab, welches nach einmaligem Umkrystallisiren rein ist. — Ersetzt man in obigem Beispiel das Pr_{1n2}-Dimethylindol durch 12,2 Th. B_3-Pr_{1n2}-Trimethylindol (erhältlich nach Ann. 236, 153 für die Darstellung von Pr_{1n}-2-Dimethylindol beschriebenen Methode unter Verwendung von unsymmetrischem Methyl-p-tolylhydrazin und Aceton; farblose kleine Blättchen vom Schmelzpunkt 56 bis 57⁰) und verwendet statt 80 nur 50 Th. Oleum (20proc.), so bildet sich unter sonst denselben Bedingungen in schneller und glatter Weise die Sulfosäure des letztgenannten Indols, deren Natriumsalz ebenfalls in Blättchen krystallisirt. Die Ammoniaksalze der in diesem Beispiel beschriebenen Sulfosäuren sind bedeutend leichter löslich als die Natriumsalze. Sie zeigen bei Gegenwart von Salzsäure ebenfalls die Eigenschaft, den Fichtenspan kirschroth zu färben. Die neuen Säuren sollen zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Zur Darstellung von Diacetindoxyl lassen D. Vorländer und B. Drescher (D. R. P. Nr. 133146) Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid oder Mischungen von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Indoxylsäure, Indoxyl oder deren Monoacetylverbindungen in der Hitze einwirken. 1 Th. Indoxylsäure wird mit 3 Th. Acetylchlorid 1 bis 2 Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd entweichen. Man destillirt das überschüssige Acetylchlorid im luftverdünnten Raume ab und behandelt den Rückstand mit wässeriger Natriumacetatlösung. Das Diacetindoxyl scheidet sich theils in Nadeln, theils als bräunliche krystallinische Masse ab. Man löst das rohe Diacetindoxyl, um es zu reinigen, in Aether oder Weingeist auf und entfärbt die braune Lösung mit Kohle. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterbleibt das Diacetindoxyl in Form wenig gefärbter Krystallspiesse. Aus kochendem Wasser krystallisirt es in langen, weissen Nadeln; Schmelzpunkt 81 bis 82⁰. Es ist in kalter, verdünnter Kalilauge unlöslich; die Lösung in Eisessig wird beim Erwärmen mit wenig concentrirter Salpetersäure nicht gefärbt. — Oder

1 Th. Indoxylsäure, 1 Th. entwässertes Natriumacetat und 5 Th. Essigsäureanhydrid werden unter Rückfluss 1 bis 2 Stunden zum Kochen erhitzt. Man giesst, nachdem der grösste Theil des Essigsäureanhydrids abdestillirt ist, die Flüssigkeit in Wasser, verreibt das bald erstarrende rohe Diacetindoxyl mit kalter, verdünnter Sodalösung und reinigt es durch Umkrystallisiren aus Aether oder Alkohol. — In gleicher Weise kann Indoxylsäure auch ohne Zusatz von Natriumacetat durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Diacetindoxyl übergeführt werden.

Zur Darstellung von Phenylglycin-o-carbonsäure lassen D. Vorländer und R. v. Schilling (D. R. P. Nr. 127577) o-Toluidindiessigsäure mit salpetriger Säure behandeln und das entstandene Nitroso-o-tolylglycin nach dem Verfahren des Pat. 121287 weiterverarbeiten. Die Lösung von 112 g o-Toluidindiessigsäure, 200 g Krystallsoda und 110 g Natriumnitrit in 1500 cc Wasser lässt man unter Eiskühlung in eine Mischung von 350 g 36proc. Salzsäure und 1500 cc Wasser fliessen. Die Flüssigkeit färbt sich unter Entwickelung von Stickoxyd und Kohlensäure braunroth und bald scheidet sich Nitroso-o-Tolylglycin als gelbbraunes, zähflüssiges Oel ab. Die Flüssigkeit bleibt nach beendeter Nitrosirung $^1/_2$ Stunde stehen, wird dann mit Kochsalz gesättigt und vom Nitrosotolylglycin getrennt; sie enthält weder Glyoxylsäure noch Oxalsäure, wohl aber Formaldehyd in beträchtlicher Menge. Das obige Nitrosotolylglycin wird in 200 g krystallisirter Soda und 1500 cc Wasser gelöst, von etwa zurückbleibendem Oel durch Filtriren befreit und durch Eintragen von pulverisirtem Kaliumpermanganat zu Nitrosophenylglycin-o-carbonsäure oxydirt. Aus der alkalischen, vom Mangansuperoxyd filtrirten Lösung gewinnt man nach Pat. 121287 Phenylglycin-o-carbonsäure.

Verfahren zur Darstellung von tetraalkylirten Diamidobenzhydrolen aus den entsprechenden Diamidodiphenylmethanen von F. Escherich und M. Moest (D. R. P. Nr. 133896) besteht darin, dass man die letzteren bei Gegenwart von Säuren oder unter Anwendung eines besonderen indifferenten Lösungsmittels bei Gegenwart von Alkalien oder deren Salzen der Einwirkung des elektrischen Stromes mit oder ohne Anwendung eines Diaphragmas unterwirft, wobei als Elektroden beliebige, in dem betreffenden Elektrolyten unlösliche Leiter erster Klasse Verwendung finden können. 20 g Tetramethyldiamidodiphenylmethan werden in 100 cc 10proc. Schwefelsäure gelöst. Diese Lösung bildet den Elektrolyten einer Zelle, welche als Anode Platindrahtnetz, als Kathode Nickeldrahtnetz enthält. Anodische Stromdichte 2 Amp. auf 1 qd, Temperatur etwa 20°, Spannung 3 bis 4 Volt. Nach Schliessung des Stromes beginnt sofort die Bildung der Hydrolbase. Der Versuch ist beendigt, wenn beim Uebersättigen einer vorher neutralisirten Probe mit Eisessig die Blaufärbung nicht intensiver wird oder sobald etwas mehr als die theoretische Strommenge die Zelle passirt hat. Durch regelmässige Gasanalysen kann man übrigens das Fortschreiten der Reaction quantitativ verfolgen. Man fällt die gebildete

Hydrolbase mit Alkalien aus, filtrirt und wäscht. — Bei Anwendung eines Diaphragmas bringt man die schwefelsaure Lösung des Tetramethyldiamidodiphenylmethans in den Anodenraum. Als Kathodenflüssigkeit verwendet man verdünnte Schwefelsäure; im Uebrigen verfährt man genau so wie eben beschrieben. In derselben Weise verläuft die Darstellung des Tetraäthyldiamidobenzhydrols aus Tetraäthyldiamidodiphenylmethan. — Man löst 50 g Tetraäthyldiamidodiphenylmethan in 500 cc 20proc. Essigsäure. Diese Lösung dient als Elektrolyt. Anode ist Platinblech, Kathode Kupferblech. Die Stromverhältnisse sind dieselben wie im vorhergehenden Beispiel. Sofort nach Stromschluss tritt intensive Bläufärbung ein, die sich bis zum Ende der Reaction steigert. Die Isolirung des Hydrols geschieht in bekannter Weise. — Nach dem 3. Beispiel dient als Elektrolyt eine Lösung, bestehend aus 5 g Tetramethyldiamidodiphenylmethan, 150 cc Aceton, 20 cc Wasser und 2,5 g Natriumhydroxyd. Man verwendet Nickeldrahtnetz als Kathode, Platindrahtnetz als Anode. Die Stromdichte beträgt etwa 2 Amp. auf 1 qd. Nach beendigter Reaction erhält man die Hydrolbase durch Verdünnen mit Wasser oder Verdampfen des Acetons. Als Lösungsmittel kann statt Aceton auch Alkohol u. s. w. verwendet werden. — 50 g Tetramethyldiamidodiphenylmethan werden in 500 cc 96proc. Alkohol heiss gelöst und hierzu eine Lösung von 20 g Natriumacetat in verdünntem Alkohol gegeben. Die elektrolytische Oxydation dieser Lösung erfolgt in der Hitze mit Platin als Anode, mit Kupferblech als Kathode. Die Stromdichte beträgt 1 bis 2 Amp. auf 1 qd. Die Isolirung erfolgt in bekannter Weise. — Bei Anwendung eines Diaphragmas löst man beispielsweise 50 g Tetramethyldiamidodiphenylmethan in 1 *l* 70proc. Alkohol und fügt hierzu eine wässerige Lösung von Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd oder Natriumacetat. Diese Lösung kommt in den Anodenraum einer Zelle; als Kathodenflüssigkeit verwendet man verdünnte Alkalilösung, Anode Platinblech, Kathode Nickelblech. Die Elektrolyse erfolgt in der Hitze. Die Stromverhältnisse sind dieselben wie im vorigen Beispiel. — An Stelle des Alkohols kann man Aceton, an Stelle des Tetramethyldiamidodiphenylmethans kann man Tetraäthyldiamidodiphenylmethan verwenden. Da in dem oben beschriebenen Verfahren das einmal gebildete Hydrol durch die kathodische Wirkung des elektrischen Stromes nicht weiter verändert wird, so kann man statt Gleichstrom auch Wechselstrom verwenden.

Verfahren zur Darstellung von Sulfonsäuren dialkylirter p-Amido-p_1-oxydialphylamine der Anilinfarben- und Extractfabriken vorm. J. R. Geigy & Cp. (D. R. P. Nr. 129 024) besteht darin, dass die correspondirenden Indophenole mit Lösungen von normalen Sulfiten behandelt werden. — Eine Paste, enthaltend 22,6 k des Indophenols aus p-Amidodimethylanilin und Phenol werden mit 250 *l* Wasser angerührt; dazu fügt man eine Lösung von 25,2 k krystallisirtem Natriumsulfit in 100 *l* Wasser und erwärmt unter Umrühren zunächst einige Zeit auf etwa 60°, wobei das Indophenol

allmählich farblos in Lösung geht; schliesslich wird zur Beendigung der Reaction aufgekocht. Die Lösung wird hierauf mit Salzsäure übersättigt; beim Erkalten erstarrt dieselbe zu einem dicken Brei von feinen Krystallnadeln der neuen Sulfonsäure. Diese wird abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Sie löst sich leicht in kochendem Wasser, ebenso in der Kälte in Alkalicarbonaten. Oxydationsmittel geben in saurer Lösung eine reinblaue Färbung der Indophenolsulfosäure, die in alkalischer Lösung blaugrün gefärbt ist. — Die Stellung der Sulfogruppe ist noch unentschieden, doch wird dieselbe nicht in dem Phenolkern enthalten sein, weil die Sulfosäuren von dieser Constitution andere Eigenschaften zeigen; diese lassen sich erhalten durch Zusammenoxydiren von p-Amidodimethylanilin mit Phenol-o- bez. -m-sulfosäure und Reduction der entsprechenden Indophenole. Die Eigenschaften derselben sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Sauer oxydirt	Alkalisch oxydirt	Mit Alkalipolysulfid verschmolzen
$(CH_3)_2N$—⟨⟩—NH—⟨⟩—OH, SO_3H (o-Stellung)	violett	grünblau	trüber bläulich grüner Farbstoff
$(CH_3)_2N$—⟨⟩—NH—⟨⟩—OH, SO_3H (m-Stellung)	trübblau	indigoblau	blaugrauer Farbstoff
Vorliegende Sulfosäure	reinblau	blaugrün	reinblauer Farbstoff

Ausserdem sind diese im Phenolrest substituirten Sulfosäuren schon in kaltem Wasser äusserst leicht löslich. — Eine Paste, enthaltend 24 k des Indophenols aus p-Amidodimethylanilin, und o-Kresol werden mit 250 *l* Wasser angeschlemmt, mit einer Lösung von 25,2 k krystallisirtem Natriumsulfit in 100 *l* Wasser versetzt und nun bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen, bis das Indophenol verschwunden ist; alsdann wird von wenig Base abfiltrirt und aus dem Filtrat die neue Sulfosäure durch Ansäuern mit Salzsäure abgeschieden. Dieselbe zeigt dieselben Farbreactionen, wie die im 1. Beispiel beschriebene. — Ein Zusatz von Alkalien, wie Soda oder Ammoniak bewirkt keine Aenderung des Resultates.

Lässt man nach dem Zusatz D. R. P. Nr. 132 221 auf die Indophenole freie schweflige Säure bez. Bisulfite einwirken, so entstehen nicht die daselbst beschriebenen, in kaltem Wasser schwer löslichen Sulfosäuren, sondern mit diesen isomere, die sich durch äusserst grosse Löslichkeit im Wasser auszeichnen. Eine Paste, enthaltend 22,6 k des Indophenols aus p-Amidodimethylanilin und Phenol wird mit 250 *l* Wasser angerührt; dazu fügt man 26 k Natriumbisulfitlösung von

40 Proc. und lässt stehen, bis das Indophenol verschwunden ist; die farblose Lösung wird filtrirt, mit Schwefelsäure angesäuert, die überschüssige schweflige Säure weggekocht, alsdann ausgekalkt, filtrirt, mit Soda in das Natronsalz übergeführt und zur Trockne verdampft, zweckmässig unter Zusatz von etwas Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction. Die so erhaltene Sulfosäure bildet eine harte, hellbräunlich gefärbte Masse, die sich in jedem Verhältniss in Wasser löst; auch in heissem Alkohol löst sich dieselbe leicht und scheidet sich beim Erkalten theilweise in röthlich weissen Flocken wieder aus. Auf Zusatz von Bichromatlösung entsteht in saurer Lösung eine dunkelblaue Färbung, in alkalischer Lösung mit Hypochlorit eine indigoblaue Färbung. Diese Dimethyl-p-amido-p_1-oxydiphenylaminsulfosäure zeigt demnach ähnliche Reactionen, wie das im Pat. 129 024 angeführte, aus Phenol-m-sulfosäure erhaltene Product. — Ganz ähnlich verläuft die Reaction bei Verwendung des analogen Indophenols aus o-Kresol; auch hier entsteht anstatt der schwerlöslichen Sulfosäure des Hauptpatentes ein äusserst leicht in Wasser lösliches Product, das im Uebrigen genau dasselbe Verhalten zeigt, wie das Phenolderivat. An Stelle des Bisulfits kann auch eine Lösung von freier schwefliger Säure zur Verwendung gelangen; Erwärmen beschleunigt die Umsetzung. Die neuen Sulfosäuren sollen zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen dienen.

Zur Darstellung neuer stickstoffhaltiger alkalilöslicher Naphtalinderivate lassen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 127 295) auf Tri- und Tetranitronaphtaline Alkalien einwirken. Z. B.: 100 Th. β-Trinitronaphtalin werden mit 1000 Th. 20proc. Natronlauge unter Umrühren auf dem Wasserbad erwärmt. Die Reaction findet schon bei 40° statt und verläuft schneller bei höherer Temperatur; das Trinitroderivat geht allmählich unter Braunfärbung in Lösung. Zur Entfernung von etwa ungelöstem wird filtrirt und das Reactionsproduct aus der Lösung durch Salzsäure gefällt. Gewaschen und getrocknet stellt es ein braunes Pulver dar, leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, Natronlauge oder Sodalösung. In entsprechender Weise erhält man Verbindungen von sehr ähnlichen Eigenschaften aus den isomeren Trinitronaphtalinen und den Tetranitronaphtalinen.

Zur Darstellung von gemischten Thioharnstoffen der Benzol- und Naphtalinreihe erhitzen dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 132 025) ein lösliches Salz der 2.5.7-Amidonaphtolsulfosäure in wässeriger Lösung mit Phenylsenföl und dessen Homologen. Z. B. 23,9 k 2.5.7-Amidonaphtolsulfosäure werden mit 5,5 k Soda in 120 *l* Wasser gelöst, 15 k Phenylsenföl zugegeben und unter energischem Umrühren mehrere Stunden zum Kochen erhitzt. Die erkaltete Lösung wird von etwas gebildetem Sulfocarbanilid abfiltrirt und sodann kann die neue Verbindung durch Zugabe von conc. Salzsäure gefällt werden; sie scheidet sich krystallinisch oder als zähflüssige dunkle Masse ab, welche bald krystallinisch wird. Die Analyse entspricht der

Form $C_{17}H_{14}N_2S_2O_4$. Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in conc. Salzsäure schwer löslich. Eine Abscheidung der Verbindung aus der ursprünglichen Mutterlauge ist für die Zwecke der Weiterverwerthung nicht nothwendig. — In analoger Weise wie mit Phenylsenföl setzt sich die 2.5.7-Amidonaphtolsulfosäure mit den homologen Verbindungen o- und p-Tolylsenföl und Xylylsenföl um und es entstehen Verbindungen mit sehr ähnlichen Eigenschaften. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich und scheiden sich auf Zusatz von conc. Salzsäure in Form von braunen Oelen ab, die bald krystallinisch erstarren. — Die durch Umsetzung der 2.5.7-Amidonaphtolsulfosäure mit Phenylsenföl und dessen Homologen erhältlichen asym. Thioharnstoffe sind werthvoll als Azocomponenten, da sie mit Diazoverbindungen Farbstoffe liefern, welche sich durch klare Nüance, Affinität zur Baumwolle und Säureechtheit auszeichnen.

Verfahren zur Darstellung von freier Phtalhydroxylaminsäure derselben Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 135 836) besteht darin, dass man Phtalsäureanhydrid mit einer wässerigen Lösung von freiem Hydroxylamin oder von Hydroxylamincarbonat bei gewöhnlicher Temperatur digerirt. Z. B. 15 Th. Phtalsäureanhydrid werden mit einer wässerigen Lösung von 7 Th. Hydroxylaminchlorhydrat und 5,3 Th. Natriumcarbonat (wasserfrei) oder 4 Th. Aetznatron in 100 Th. Wasser längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur gerührt. Man erhält dann einen Brei der in krystallinischer Form abgeschiedenen Phtalhydroxylaminsäure. — Die Phtalhydroxylaminsäure krystallisirt in farblosen Kryställchen von 220° Schmelzp. (unter Gasentwickelung). Die Salze sind farblos, schwer löslich das Baryum-, Blei- und Silbersalz. Letzteres wird beim Erwärmen geschwärzt. Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung einen rothbraunen Niederschlag, der sich im Ueberschuss mit tiefvioletter Farbe löst. Kupferacetat gibt einen grasgrünen Niederschlag, der sich in überschüssigem Natriumacetat mit tiefgrüner Farbe löst. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid entsteht die Acetylverbindung des Phtalylhydroxylamins von 190° Schmelzp. Beim Erwärmen mit Mineralsäuren wird die Phtalhydroxylaminsäure in Phtalsäure und Hydroxylaminsalz gespalten. — Die Phtalhydroxylaminsäure soll zur Darstellung von Anthranilsäure Verwendung finden.

Darstellung von Anthranilsäure. Dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 133 950) haben gefunden, dass das Phtalchlorimid, dessen Constitution durch eine der beiden Formeln

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle NCl \quad \text{oder} \quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C = NCl\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle O$$

auszudrücken ist, sich zur Darstellung der Anthranilsäure eignet. Da das dem Phtalchlorimid analoge Succinchlorimid nach Bender (Ber. deutsch. 19, 2273) sowohl mit Säuren als auch Alkalien Succinimid regenerirt, konnte man eine Umwandlungsfähigkeit des Phtalchlorimids in Anthranilsäure

nicht erwarten, vielmehr musste man nach jener Beobachtung Bender's auch die Annahme, Phtalchlorimid entstehe als Zwischenproduct bei der Einwirkung von Hypochloriten auf Phtalimid, als falsch verwerfen. Demgegenüber hat sich jedoch ergeben, dass Phtalchlorimid mit wässerigem Alkali glatt in Anthranilsäure übergeführt werden kann und dass also Phtalchlorimid sich ähnlich verhält wie Phtalylhydroxylamin, dessen Umwandlung in Anthranilsäure Cohn (Ann. 205, 302) kennen lehrte. — Während indes Phtalylhydroxylamin nach Cohn nur mit alkoholischem Kali, nicht aber mit wässerigem Kali Anthranilsäure liefert, setzt sich gerade Phtalchlorimid mit wässerigem Alkali zu Anthranilsäure um. Aus welchem Grund sich nahestehende Verbindungen wie Succinchlorimid, Phtalylhydroxylamin und Phtalchlorimid gegen Natronlauge so verschieden verhalten, lässt sich zur Zeit nicht erklären. — Das Phtalchlorimid wird unter Eiskühlung mit der etwa 4 Mol. Aetznatron entsprechenden Menge etwa 8proc. Natronlauge versetzt und einige Stunden unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung digerirt. Die Lösung enthält dann die gebildete Anthranilsäure, die auf bekannte Weise isolirt werden kann.

Verfahren zur Darstellung von Anthranilsäure der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 136 788) besteht darin, dass man Phtalhydroxylaminsäure mit der mehr als 1, aber weniger als 2 Mol. entsprechenden Menge Alkali oder mit Alkalicarbonat versetzt und die entstehende Lösung zum Kochen erhitzt. Die bei gewöhnlicher Temperatur durch Digeriren von 15 Th. Phtalsäureanhydrid mit 7 Th. Hydroxylaminchlorhydrat und 5,3 Th. Natriumcarbonat (wasserfrei) in 100 Th. Wasser erhältliche Phtalhydroxylaminsäure wird mit 6 Th. Aetznatron oder 8 Th. Natriumcarbonat in wässeriger Lösung versetzt und die entstehende Lösung zum Kochen erhitzt. Nach Verlauf einer halben Stunde etwa ist die Umwandlung in Anthranilsäure beendet und dieselbe kann in bekannter Weise abgeschieden werden. Man kann z. B. die alkalische Flüssigkeit auf etwa die Hälfte des Volumens eindampfen und die Anthranilsäure mit der dem angewendeten Alkali äquivalenten Menge Mineralsäure oder Essigsäure ausfällen. — Man kann auch die erhaltene freie Phtalhydroxylaminsäure mit Erdalkalien oder deren Carbonaten neutralisiren, wobei schwer lösliche Salze entstehen, die beim Kochen mit Wasser nur schwer in Anthranilsäure übergeführt werden. Die Umwandlung derselben in Anthranilsäure erfolgt beim Kochen mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Alkalicarbonat. Z. B.: Die aus 15 Th. Phtalsäureanhydrid erhaltene Phtalhydroxylaminsäurelösung wird mit 20 Th. Baryumcarbonat oder 10 Th. Calciumcarbonat oder 31,5 Th. Baryt (kryst.) oder 5,6 Th. Kalk versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur gerührt, bis neutrale Reaction eingetreten ist. Dann gibt man eine wässerige Lösung von etwa 12 Th. Natriumcarbonat hinzu, kocht 1 Stunde. Die entstandene Lösung enthält die Anthranilsäure.

Verfahren zur Ueberführung der Sulfoanthranilsäure $NH_2 : COOH : SO_3H = 1:2:5$ in Anthranilsäure, von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 129 165), ist gekennzeichnet durch die Behandlung der Sulfoanthranilsäure mit Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur. 22 k Sulfoanthranilsäure werden in 5 hl Wasser gelöst und in die Lösung nach dem Neutralisiren mit Soda bei gewöhnlicher Temperatur unter Rühren 200 k 5proc. Natriumamalgam eingetragen. Nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat, wird die vom Quecksilber getrennte Flüssigkeit mit Essigsäure schwach angesäuert. Beim Eindampfen scheidet sich alsdann die Anthranilsäure in reiner Form ab (Schmelzp. 145°). Handelt es sich um eine weitere Verarbeitung der Anthranilsäure, z. B. auf das Glycin, so ist eine Isolirung derselben nicht erforderlich.

Verfahren zur Darstellung von 5-Amidoacetylanthranilsäure von F. A. Pertsch (D. R. P. Nr. 133 679) besteht darin, dass 5-Nitroanthranilsäure acetylirt und darauf reducirt wird. Z. B.: 182 Th. Nitroanthranilsäure werden in 240 Th. Eisessig und 110 Th. Essigsäureanhydrid gelöst und während 6 Stunden auf 125° erhitzt; die überschüssige Essigsäure wird abdestillirt und der Rückstand in siedendem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten der Lösung krystallisirt die 5-Nitroacetylanthranilsäure in gelben Nadeln aus, die bei 213° schmelzen und in Eisessig und Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze jedoch leicht löslich sind. — 200 Th. der so erhaltenen Nitroacetylanthranilsäure werden sodann in 2000 Th. Essigsäure von 25 Proc. gelöst. Die Lösung wird zum Kochen erhitzt, worauf man allmählich 250 Th. Zink hinzufügt. Die Reduction ist beendet, sobald das Zink nicht mehr angegriffen wird. Man fällt nun das Zink mit Schwefelwasserstoff aus, filtrirt das abgeschiedene Schwefelzink heiss und destillirt die überschüssige Essigsäure ab. Der Rückstand krystallisirt leicht aus alkoholischer Lösung, indem sich die 5-Amidoacetylanthranilsäure in feinen, grauen Nadeln ausscheidet, die in Wasser und Aether schwer, in Alkohol und Eisessig leicht löslich sind. Die Reduction kann auch auf andere Weise, z. B. mit Schwefelnatrium ausgeführt werden. — Mit Hilfe der so erhältlichen Amidoacetylanthranilsäure ist es möglich, Disazofarbstoffe von reinerer Nüance und grösserer Echtheit auch gegen Seife zu erzeugen, als unmittelbar aus der Nitroanthranilsäure selbst. — So erhält man z. B. durch Kuppelung der Diazoverbindung mit der Dioxynaphtalindisulfosäure S einen rothen Farbstoff, der entacetylirt und nach der Diazotirung mit Neville-Winther-Säure combinirt ein äusserst solides und ausgiebiges Schwarz gibt, welches beim Behandeln mit Seifenlösung noch an Tiefe zunimmt.

Verfahren zur Darstellung von Acetylverbindungen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 129 000) besteht darin, dass man die neutralen Salze der unten erwähnten Aminosulfosäuren und Aminocarbonsäuren in wässeriger Lösung oder Suspension bei gewöhnlicher oder mittlerer Temperatur (etwa 50°) mit Essigsäureanhydrid behandelt. — Z. B.: 1. 23,3 k metanilsaures

Calcium, 82,8proc., werden in etwa 1 hl Wasser unter Erwärmen gelöst, dann auf gewöhnliche Temperatur abkühlen gelassen, unter gutem Rühren 12 k Essigsäureanhydrid zugesetzt, zur Trockne eingedampft und, wenn erforderlich, der Rückstand nach bekannten Methoden weiter gereinigt. Auf Zusatz von Salzsäure zu einer concentrirten wässerigen Lösung des Kalksalzes fällt nach einiger Zeit beim Stehen in der Kälte die freie Acetylmetanilsäure krystallinisch aus. — Ersetzt man in diesem Beispiel das metanilsaure Calcium durch die Kalk- oder Natronsalze der p-Sulfanilsäure, o-Toluidinsulfosäure, p-Toluidinsulfosäure, m-Xylidinsulfosäure, Nitro-ψ-cumidinsulfosäure, so erhält man in analoger Weise die Salze der Acetylderivate dieser Säuren. Aus den concentrirten Lösungen der Salze lassen sich die freien Säuren durch Zusatz eines grossen Ueberschusses von Salzsäure krystallinisch ausfällen. — 2. 18,9 k p-Amidophenolsulfosäure werden mit 5 k Soda in Wasser gelöst, bei etwa 30° mit 12 k Essigsäureanhydrid versetzt und dann zur Trockne eingedampft. Es hinterbleibt eine krystallinische Masse, die nach dem Zerreiben ein röthlich graues Pulver darstellt. — In analoger Weise lässt sich auch das Natriumsalz der Acetyl-p-amidophenoläthersulfosäure (Phesin) gewinnen. Auf Zusatz von Salzsäure zu einer concentrirten wässerigen Lösung dieses Natronsalzes fällt die freie Säure krystallinisch aus. — 3. 15 k naphtionsaures Natron werden in heissem Wasser gelöst und dann unter Umrühren bei etwa 60 bis 70° 7 k Essigsäureanhydrid zugesetzt. Schon nach einigen Minuten ist die Einwirkung beendet und die Acetylnaphtionsäure kann als Natriumsalz durch Aussalzen krystallinisch abgeschieden werden. Aus der concentrirten Lösung des Natriumsalzes kann die freie Acetylnaphtionsäure durch Zusatz von Salzsäure krystallinisch gefällt werden. — In ähnlicher Weise werden die Acetylderivate der α-Naphtylaminsulfosäuren 1.2, 1.5, 1.6, 1.7 und 1.8 erhalten. — 4. 80 k des sauren Natronsalzes der α-Naphtylamindisulfosäure 1.3.6 von 83,8 Proc. Gehalt werden unter Zusatz von 14 k Soda in etwa 150 *l* Wasser gelöst, bei 50 bis 60° mit 25 k Essigsäureanhydrid versetzt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand stellt nach dem Mahlen ein leicht lösliches krystallinisches Pulver dar. — 5. 22,3 k β-Naphtylaminsulfosäure 2.6 werden mit 5 k Soda in heissem Wasser gelöst, dann bei etwa 50° mit 12 k Essigsäureanhydrid unter starkem Rühren versetzt und nach einigen Minuten mit Kochsalz ausgesalzen. Der voluminöse Niederschlag wird nach dem Erkalten gepresst und getrocknet. Das Natronsalz der Säure wird so in Form eines kleinkrystallinischen weissen Pulvers erhalten. Auf Zusatz von Salzsäure zu einer concentrirten kalten wässerigen Lösung dieses Salzes krystallisirt die freie Säure in kleinen Krystallen aus. — 6. 30,3 k β-Naphtylamindisulfosäure 2.6.8 werden bei etwa 60° unter Zusatz von 5 k Soda in Wasser gelöst, mit 12 k Essigsäureanhydrid versetzt und zur Trockne eingedampft. Die Säure hinterbleibt als schwach grau gefärbtes Pulver. — 7. 18,8 k p-Phenylendiaminsulfosäure werden mit 5 k Soda in heissem Wasser gelöst, auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt und unter Umrühren mit 12 k Essig-

säureanhydrid versetzt. Das Natronsalz der Monoacetyl-p-phenylendiaminsulfosäure ist sehr leicht löslich, lässt sich nicht aussalzen und wird daher durch Eindampfen zur Trockne isolirt. Es hinterbleibt als röthlich grau gefärbte krystallinische Masse. Aus der wässerigen Lösung des Salzes lässt sich die freie Monoacetyl-p-phenylendiaminsulfosäure mit Salzsäure krystallinisch ausfällen. — Will man die Diacetyl-p-phenylendiaminsulfosäure gewinnen, so ist es vortheilhaft, bei etwas höherer Temperatur (etwa 90°) zu arbeiten und einen grösseren Ueberschuss von Essigsäureanhydrid anzuwenden. Man versetzt in diesem Falle die heisse Lösung nach und nach mit etwa 30 k Essigsäureanhydrid, bis eine mit Nitrit behandelte Probe mit R-Salz keine oder nur noch schwache Rothfärbung mehr gibt. Die heisse Lösung wird dann nach Zusatz von Kochsalz abgekühlt, wobei das Natronsalz der Diacetyl-p-phenylendiaminsulfosäure in feinen weissen Nadeln auskrystallisirt, während geringe Mengen des Monoacetylproducts in Lösung bleiben. — Zur Darstellung der freien Säure kann man das Natronsalz in möglichst wenig Wasser unter gelindem Erwärmen lösen und nach dem Abkühlen mit Salzsäure ansäuern. Die freie Säure krystallisirt dann in feinen Nadeln aus. In analoger Weise lassen sich die Natronsalze der Acetylderivate anderer Diamidosulfosäuren darstellen, wie z. B. das Natronsalz der Monoacetyl-m-phenylendiaminsulfosäure (sehr leicht lösliches hellgraues Pulver), Diacetyl-m-phenylendiaminsulfosäure (sehr leicht lösliches hellgraues Pulver), Monoacetyl-m-toluylendiaminsulfosäure (leicht lösliches weisses Pulver), Diacetyl-m-toluylendiaminsulfosäure (aussalzbare weisse Nadeln), Monoacetylbenzidinmonosulfosäure (leicht lösliches hellgraues Pulver), Diacetylbenzidinmonosulfosäure (leicht aussalzbare kleine Krystalle). — 8. 30 k Amidonaphtolsulfosäure 2.8.6, 75proc., werden gelöst in 7 k Soda und 100 *l* Wasser und bei gelinder Wärme unter Umrühren 12 k Essigsäureanhydrid zugegeben. Die so erhaltene Lösung der Acetylamidonaphtolmonosulfosäure kann direct weiter verwendet werden oder die Säure wird als Alkalisalz durch Eindampfen der Lösung in trockner Form isolirt. Das so erhaltene Natronsalz bildet ein lösliches, schwach grau gefärbtes Pulver. Auf Zusatz von Salzsäure im Ueberschuss zu einer sehr concentrirten Lösung dieses Salzes scheidet sich nach längerem Stehen die freie Acetylamidonaphtolsulfosäure krystallinisch ab. — 9. 34,2 k des sauren Natronsalzes der Amidonaphtoldisulfosäure 1.8.3.6 werden unter Zusatz von 5 k Soda in heissem Wasser bei 60 bis 70° gelöst und unter Umrühren 12 k Essigsäureanhydrid zugegeben. Nach 10 bis 15 Minuten wird die so erhaltene Lösung zur Trockne eingedampft und der Rückstand gemahlen. Das Natronsalz der Acetylamidonaphtoldisulfosäure 1.8.3.6 wird so als hellgrau gefärbtes, leicht lösliches Pulver erhalten. — In gleicher Weise werden die Acetylderivate der Amidonaphtoldisulfosäuren 1.8.4.6, 1.8.2.4, 1.5.3.7 dargestellt.

Verfahren zur Darstellung des Phenylglycins und seiner Homologen bez. deren Salze der Farbwerke vorm.

Meister Lucius & Bruning (D. R. P. Nr. 135 332) ist dadurch gekennzeichnet, dass man moleculare Mengen von Anilin bez. dessen Homologen, Formaldehyd und einem cyanwasserstoffsauren Alkali- oder Erdalkalisalz in wässeriger oder wässerig-alkoholischer Lösung mit einander erhitzt. Z. B.: In einem mit Rückflusskühler und Rührwerk versehenen Gefäss werden unter guter Kühlung 75 Th. Formaldehyd von 40 Proc. mit einer wässerigen Lösung von 50 Th. Cyannatrium (98proc.) bez. der äquivalenten Menge eines anderen Cyanalkalis oder eines Cyanerdalkalis gemischt; dazu fügt man 93 Th. Anilin und so viel Alkohol oder Holzgeist, dass eine homogene Flüssigkeit entsteht. Um die Reaction einzuleiten, erwärmt man nun zweckmässig auf einem Wasserbade. Einmal eingeleitet, vollzieht sich die Reaction unter Entwickelung von Ammoniak rasch und glatt im Sinne obiger Gleichung. Ist die Ammoniakentwickelung beendet, so destillirt man den Alkohol bez. Holzgeist ab und dampft die zurückbleibende wässerige Lösung von phenylamidoessigsaurem Natrium zur Trockne ein. Der Zusatz von Alkohol bez. Holzgeist ist nicht unbedingt erforderlich. Arbeitet man ohne denselben, so muss zur Erzielung eines glatten Verlaufs der Reaction einmal für sehr gute Rührung gesorgt werden und dann lässt man zweckmässig die wässerige Lösung des Cyansalzes einfliessen in das auf Wasserbadtemperatur erwärmte und gut durchgerührte Gemisch von Anilin und Formaldehyd. Ersetzt man in obigem Beispiel das Anilin durch die äquivalenten Mengen von Toluidin, Xylidin oder Naphtylamin, so erhält man die Salze der bekannten Tolyl-, Xylyl- und Naphtylamidoessigsäuren.

Verfahren zur Darstellung von Anthranilsäure der Basler chemische Fabrik (D. R. P. Nr. 130 301) besteht darin, dass man Phtalylhydroxylamin mit Sodalösung kocht. 10 k Phtalylhydroxylamin und 4 k Soda werden durch Erwärmen mit 1 hl Wasser gelöst und die blutroth gefärbte Lösung so lange im lebhaften Sieden erhalten, bis die Kohlensäureentwickelung aufhört und die rothe Farbe in Hellgelb umschlägt. Die Flüssigkeit wird dann concentrirt und die gebildete Anthranilsäure mit Salzsäure ausgefällt.

Nach dem Zusatz D. R. P. Nr. 130 302 erhitzt man an Stelle des Phtalylhydroxylamins dessen Alkalisalze in wässeriger bez. mehr oder weniger verdünnter alkoholischer Lösung mit Soda oder Potasche. 10 Th. Phtalylhydroxylamin werden mit 100 Th. 2,45proc. Natronlauge oder mit einer äquivalenten Menge Kalilauge (event. auch Kaliumbarbonatlösung) gelöst, dann 1 Th. Soda oder Potasche hinzugesetzt und so lange gekocht (etwa $^1/_2$ Stunde), bis die blutrothe Farbe verschwunden ist und keine Kohlensäureentwickelung mehr stattfindet. Die Lösung wird durch Eindampfen concentrirt und nach dem Erkalten die entstandene Anthranilsäure mit Salzsäure ausgefällt. — 10 Th. Phtalylhydroxylaminkalium, dargestellt durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Phtalylhydroxylamin mit alkoholischem Kali oder 10 Th. Phtalylhydroxylamin und 3,43 Th. Aetzkali, werden unter Zusatz von 1 Th. Potasche mit 300 Th. 80proc. Alkohol so lange zum Sieden erhitzt, bis die rothe Farbe

der Flüssigkeit in hellgelb umschlägt (Dauer 4 bis 5 Stunden); der Alkohol wird dann abdestillirt und die Anthranilsäure durch Ansäuern ausgefällt. — Statt des Kaliumsalzes des Phtalylhydroxylamins kann auch das Natriumsalz und statt Potasche Soda genommen werden.

Verfahren zur Darstellung von Benzoësäure und Phtalsäure der Basler chemische Fabrik (D.R.P.Nr. 136410) besteht darin, dass man α-Nitronaphtalin, 1-Nitro-2-naphtol oder 1-Nitro-4-naphtol mit Alkalilaugen oder mit Alkalien und einem Verdünnungsmittel, wie Kochsalz, auf höhere Temperaturen, event. unter Druck, erhitzt. — Z. B. werden 86 Th. α-Nitronaphtalin oder 94 Th. eines Gemisches von 1.4- und 1.2-Nitronaphtol mit 500 Th. Natronlauge oder einer äquivalenten Menge Kalilauge von 27° B. in einem geschlossenen Autoclaven zunächst auf 170°, dann langsam innerhalb 2 bis 3 Stunden auf 250° erhitzt und bei dieser Temperatur noch zwei Stunden lang gehalten. Nach dem Abkühlen auf 80° wird die dunkelgefärbte Lösung bis zur Rothfärbung von Methylorangepapier angesäuert und die gebildete Benzoësäure mit Wasserdampf abdestillirt; dann wird die noch warme Flüssigkeit von den Nebenproducten abfiltrirt und bis zur Krystallisation des sauren Natriumsalzes der Phtalsäure eingedampft; nach dem Erkalten wird dieses Salz abfiltrirt und auf Phtalsäure in bekannter Weise verarbeitet. — 86 Th. Nitronaphtalin werden mit 200 Th. gepulvertem Aetznatron oder ebensoviel Aetzkali und 800 Th. Kochsalz innig vermengt und in einem Oelbad innerhalb 6 Stunden langsam von 100 bis bis 250° erhitzt. Aus dem Reactionsproduct wird der grösste Theil des Aetznatrons mit wenig Wasser als etwa 40proc. Natronlauge ausgelaugt, dann der Rückstand mit Wasser ausgekocht, filtrirt und mit Mineralsäure bis zur Rothfärbung von Methylorangepapier versetzt, dann die Benzoësäure und die Phtalsäure wie im 1. Beispiel abgeschieden.

Zur Darstellung von Phtalylhydroxylamin erwärmt die Basler chemische Fabrik (D. R. P. Nr. 130680) Phtalsäureanhydrid mit einer wässerigen bez. verdünnten alkoholischen Lösung von Hydroxylamin. In einer Lösung von 5 k salzsaurem Hydroxylamin, 3,6 k Soda und 50 *l* Wasser werden unter Umrühren bei 20 bis 30° 10 k Phtalsäureanhydrid eingetragen und das Gemisch so lange auf 70° erwärmt, bis eine klare Flüssigkeit entsteht; diese Lösung lässt man dann auf 50° erkalten und wärmt sie so lange auf diese Temperatur, bis die Hydroxamsäurereaction (violettrothe Färbung mit Eisenchlorid) verschwindet. Der ausgeschiedene Krystallbrei, das Phtalylhydroxylamin, wird abfiltrirt und ausgewaschen. Aus der Mutterlauge können noch ein wenig Phtalylhydroxylamin und etwas Phtalsäure isolirt werden, die mit einer Sodalösung leicht von einander getrennt werden können. Nimmt man zur Lösung des Hydroxylamins statt Wasser etwa 40proc. Alkohol und verfährt sonst wie oben, so erhält man noch eine gute Ausbeute an Phtalylhydroxylamin, aber immerhin etwas weniger als bei Anwendung von Wasser allein.

Nach dem Zusatz D. R. P. Nr. 130681 hat sich ergeben, dass Phtalylhydroxylamin so dargestellt werden kann, dass man Phtalsäure-

anhydrid auf eine sodaalkalische Hydroxylaminlösung in der Kälte einwirken lässt, dann die Flüssigkeit mit Mineralsäuren ansäuert und auf etwa 50° erwärmt. Es bildet sich dabei aus Phtalsäureanhydrid in der alkalischen Hydroxylaminlösung zunächst eine Lösung des Natriumsalzes der Hydroxylphtalamidsäure; ist die Lösung concentrirt und wird sie in der Kälte angesäuert, so scheidet sich die Hydroxylphtalamidsäure aus; wird dagegen eine verdünnte Lösung angesäuert und auf 50° erwärmt oder eine concentrirte Lösung in der Wärme angesäuert, so fällt Phtalylhydroxylamin aus. — 5 k salzsaures Hydroxylamin werden mit 3,6 k Soda in 25 *l* Wasser gelöst; in diese Lösung werden zunächst 10 k gepulvertes Phtalsäureanhydrid bei etwa 10° eingetragen, dann eine Lösung von 3,6 k Soda in 25 *l* Wasser unter Umrühren zufliessen gelassen. Die klare Flüssigkeit wird auf 30° erwärmt und mit 7 k 36proc. Salzsäure versetzt, dann auf 50° so lange erhitzt, bis die Hydroxamsäurereaction nicht mehr angezeigt wird. Das ausgeschiedene Phtalylhydroxylamin wird abfiltrirt und getrocknet. — Will man die Hydroxylphtalamidsäure als solche isoliren, so muss die aus Phtalsäureanhydrid und der alkalischen Hydroxylaminlösung erhaltene klare Flüssigkeit mit Salzsäure bei etwa 5 bis 10° angesäuert werden, wobei ein weisser breiartiger Niederschlag ausfällt; nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen schmilzt das Product bei 204 bis 206°. — Die Hydroxylphtalamidsäure ist reichlich löslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol. Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung derselben auf 50° scheidet sich Phtalylhydroxylamin ab.

Verfahren zur Darstellung der Monoformyl-1.4-naphtylendiamin-6- bez. -7-monosulfosäure von F. Gaess (D. R. P. Nr. 138030) ist dadurch gekennzeichnet, dass man 1.4-Naphtylendiamin-6- bez. -7-monosulfosäure mit Ameisensäure erwärmt. 10 k 1.4-Naphtylendiamin-6- bez. -7-monosulfosäure werden in feinster Vertheilung in 25 k 50proc. Ameisensäure eingerührt und auf 90 bis 95° erwärmt; schon nach etwa $^1/_4$ Stunde kann man die Entstehung der monoformylirten Säure durch Einwirkung der Diazoverbindung auf R-Salz constatiren. Nach drei- bis vierstündigem Erwärmen schäumt eine mit Salzsäure versetzte Probe bei Zusatz von Nitritlösung nicht mehr auf, wodurch die Beendigung der Formylirung festgestellt wird. Man destillirt dann entweder die überschüssige Ameisensäure ab oder man lässt die Reactionsmasse erkalten, rührt mit etwas kaltem Wasser an und trennt die formylirte Säure durch Filtration von der überschüssigen Ameisensäure. Die auf dem Filter zurückbleibende Säure ist unmittelbar zur Verwendung geeignet. — Die Monoformyl-1.4-naphtylendiamin-6-bez. -7-monosulfosäure stellt in reinem Zustand farblose kleine Nädelchen dar, die sich rasch röthlich färben, sie ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem löst sie sich etwas. Ihr Barytsalz ist in heissem Wasser erheblich, in kaltem wenig löslich und eignet sich besonders für die Reindarstellung der Säure. Das Ammoniaksalz löst sich leicht. Die Lösungen der Salze zeigen grüne Fluorescenz. Die Diazoverbindung besteht aus

gelben, in Wasser kaum löslichen Kryställchen; in Combination mit Naphtolsulfosäure liefert sie rothe und blaurothe Azofarbstoffe.

Verfahren zur Darstellung von β-Naphtol und seinen Derivaten der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 134 401) besteht darin, dass man β-Naphtylamin und dessen Derivate durch Erhitzen mit schwefliger Säure und wässerigen Bisulfitlösungen oder mit letzteren allein unter Anwendung wesentlich grösserer Mengen dieser Agentien als zur Erreichung des im Pat. 114 974 beschriebenen Resultats dienlich ist, in die Schwefligsäureester der entsprechenden Naphtolderivate überführt und diese alsdann z. B. durch Einwirkung von Alkali oder anderweitig verseift. — Z. B.: I. 222 k 2.8-Naphtylaminsulfosäure werden mit 1200 k Bisulfit (40° B.) bis zu ihrem Verschwinden gekocht. Das Reactionsproduct, bestehend aus dem Schwefligsäureester der 2.8-Naphtolsulfosäure, wird durch Behandeln mit Alkali und nachfolgendes Ansäuern mit Salz- oder Schwefelsäure von schwefliger Säure befreit und liefert die bekannte 2.8-Naphtolsulfosäure. — II. 239 k 2.5.7-Amidonaphtolsäure werden mit 1200 k Bisulfit (40° B.) gekocht, bis beim Ansäuern einer Probe keine Ausscheidung von Amidonaphtolsulfosäure mehr stattfindet. Die Aufarbeitung gestaltet sich analog der in Beispiel I. — III. 158 k 2.7-Naphtylendiamin werden mit 1000 k Bisulfit gekocht, bis kein Diamin mehr vorhanden ist. Das Reactionsproduct stellt den Schwefligsäureester des 2.7-Amidonaphtols dar, der durch Behandeln mit Alkali in das freie Amidonaphtol übergeführt werden kann. — Die Umwandlung der intermediären Ester in die zugehörigen Phenole kann öfters statt durch Alkali auch durch andere verseifende Mittel bewerkstelligt werden, z. B. durch Erhitzen mit Mineralsäuren. — IV. 245 k 2.6-naphtylaminsulfosaures Natron werden mit 2000 k Bisulfit (40° B.) am Rückflusskühler gekocht, bis das Ausgangsmaterial vollkommen verschwunden ist. Man säuert mit einem ganz geringen Ueberschuss an Salzsäure an und dampft auf dem Wasserbad bis zur Trockne ein. Der Rückstand besteht aus einem Gemisch von Kochsalz und 2.6-Naphtolsulfosäure. — V. 261 k 2.5.7-amidonaphtolsulfosaures Natron werden mit 2000 k Bisulfit (40° B.) so lange am Rückflusskühler gekocht, bis die Umkochung vollendet ist. Verfährt man alsdann gemäss Beispiel IV, so erhält man nach dem Eindampfen bis zur Trockne neben Kochsalz die 2.5.7-Dioxynaphtalinmonosulfosäure. — VI. 325 k 2.5.7-Naphtylamindisulfosäure, saures Natronsalz, 1800 k Bisulfitlösung (30° B.) werden so lange am Rückflusskühler gekocht, bis alle Naphtylamindisulfosäure verschwunden ist. Das Reactionsproduct, bestehend aus dem Schwefligsäureester der 2.5.7-Naphtoldisulfosäure, wird durch Behandeln mit Alkali und nachfolgendes Ansäuern von schwefliger Säure befreit und bildet die 2.5.7-Naphtoldisulfosäure. — VII. In eine Lösung von 245 k des Natronsalzes der 2.6-Naphtylaminsulfosäure, 125 *l* Wasser, 1000 k Bisulfit (40° B.) wird so lange schweflige Säure eingeleitet, bis keine Absorption mehr stattfindet. Sodann wird diese Mischung im geschlossenen Gefäss so lange

auf 90 bis 100° erhitzt, bis alle Naphtylaminsulfosäure verschwunden ist. Hierauf wird gekalkt, Ammoniak weggekocht, angesäuert und die schweflige Säure vertrieben; in Lösung befindet sich dann die 2.6-Naphtolsulfosäure.

Amidonaphtylmethansulfosäure. Nach Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 132431) hat sich das Verfahren des Pat. 117471 auch auf die 2-Oxy-1-naphtylmethansulfosäure als anwendbar erwiesen, welche nach den Angaben des Pat. 87335 aus β-Naphtol durch gleichzeitige Einwirkung von neutralem Natriumsulfit und Formaldehyd gewonnen wird, aber für die Darstellung von Farbstoffen ohne jede Bedeutung geblieben ist, da sie beispielsweise mit Diazoverbindungen nicht gekuppelt werden kann. — Behandelt man genannte Säure gemäss dem Verfahren des Pat. 117471 gleichzeitig oder nach einander mit Sulfiten und Ammoniak, so wird sie mit grosser Leichtigkeit in das entsprechende Amidoderivat übergeführt, ohne dass eine Abspaltung oder ein anderweitiger Austausch der Sulfogruppe stattfände. Die auf diese Weise erhaltene Amidonaphtylmethansulfosäure, welcher die Formel

$CH_2 - SO_3H$

$-NH_2$

zukommt, ist der mannigfachsten Anwendung für die Darstellung von Farbstoffen fähig. Sie lässt sich in üblicher Weise in eine Diazoverbindung überführen, welche z. B. zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden oder aber zu dem entsprechenden Hydrazin reducirt werden kann. — 100 Th. 2-Oxy-1-naphtylmethansulfosäure werden mit 135 Th. Wasser angerührt und mit 90 Th. Ammoniak von 20 Proc. versetzt, worauf in das Gemisch schweflige Säure bis zur Neutralisation eingeleitet wird. Nachdem man noch 70 Th. Ammoniak von 20 Proc. zugesetzt hat, wird etwa 8 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt. Der entstandene Brei wird mit etwas Wasser verdünnt, dann wird nach dem Verjagen des überschüssigen Ammoniaks heiss filtrirt und mit Salzsäure gefällt. — Die 2-Amido-1-naphtylmethansulfosäure wird so in Form eines schwach gelblich gefärbten Krystallpulvers erhalten, welches man zur Reinigung in heissem Wasser unter Zusatz von Alkali lösen und neuerdings ausfällen kann. Sie ist schwer löslich in Wasser und Alkohol und bildet Alkalisalze, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem relativ schwer löslich sind; ihre gelb gefärbte Diazoverbindung ist ziemlich leicht löslich in Wasser.

Verfahren zur Darstellung stickstofffreier Polychlorderivate aus Amidoanthrachinonen derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 137074) ist dadurch gekennzeichnet, dass 1.8- und 1.3-Diamidoanthrachinone oder α-Monoamidoanthrachinon in

Eisessig oder anderen Lösungsmitteln mit Chlor im Ueberschuss behandelt werden. 10 k α-Monoamidoanthrachinon werden in 200 k Eisessig suspendirt und in der im Pat. 125 094 angegebenen Weise mit Chlor behandelt. Nach beendigter Reaction filtrirt man die Reactionsflüssigkeit und versetzt das Filtrat mit der fünffachen Menge Wasser. Es entsteht ein gelber Niederschlag, welcher abfiltrirt, gewaschen und getrocknet wird. Die Reactionen dieses Productes sowie diejenigen der aus 1.3 und 1.8-Diamidoanthrachinonen erhaltenen Chlorproducte sind in folgender Tabelle angegeben:

	Polychlorproduct aus 1.8-Diamidoanthrachinon	Polychlorproduct aus 1.3-Diamidoanthrachinon	Polychlorproduct aus α-Monoamidoanthrachinon
Aussehen	gelbes Pulver	gelbes Pulver	orangegelbes Pulver
Natronlauge	löslich mit brauner Farbe	löslich mit brauner Farbe	löslich mit orangerother Farbe
Conc. Schwefelsäure, kalt	unlöslich	unlöslich	löslich, orangeroth
Conc. Schwefelsäure, warm	löslich mit brauner Farbe	löslich, braun	kirschroth
Conc. Schwefelsäure + Borsäure	braun, dann olive, dann grün, zuletzt blau	braun, dann grün, zuletzt blau	rothbraun, allmählich fuchsinroth

In organischen Lösungsmitteln sind diese Polychlorproducte durchweg leicht löslich mit orangegelber Farbe. — Selbstverständlich kann man auch an Stelle der isolirten Diamidoanthrachinone das bei der Nitrirung von Anthrachinon und darauf folgender Reduction entstehende Gemisch derselben dieser Chlorirung unterwerfen. — An Stelle von Eisessig können mit gleichem Erfolge auch andere Lösungsmittel wie Chloroform Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung von ω-Cyanmethylanthranilsäureestern aus ω-Cyanmethylantranilsäure der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 129 375) besteht darin, dass man letztere der Einwirkung von Alkoholen und Mineralsäuren nur soweit unterwirft, dass die Verseifung der Cyangruppe möglichst vermieden wird. Z. B.: I. 20 Th. ω-Cyanmethylanthranilsäure werden mit 200 Th. Methylalkohol und etwa 20 Th. Sehwefelsäuremonohydrat 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Abdestilliren bez. Abdunsten eines Theiles des Alkohols krystallisirt der entstandene Nitrilester aus. Er zeigt die gleichen Eigenschaften wie der aus den Salzen der ω-Cyanmethylanthranilsäure durch Halogenmethyl erhältliche Nitrilester. — II. 20 Th. ω-Cyanmethylanthranilsäure werden mit 200 Th. Aethylalkohol und 50 Th. Salzsäure 20° im Wasserbade 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Man destillirt den Alkohol theilweise ab und lässt erkalten, wobei sich der gebildete Ester zum

Theil neben unveränderter Nitrilsäure abscheidet. Man versetzt mit Wasser und saugt ab. Zur Entfernung der Nitrilsäure wird das Rohproduct mit Sodalösung digerirt, abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Der so erhaltene Ester schmilzt bei etwa 80°. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol kann er gereinigt werden und zeigt dann den Schmelzpunkt 89° des ω-Cyanmethylanthranilsäureäthylesters. Bei Verwendung anderer Alkohole oder Mineralsäuren verfährt man selbstverständlich in analoger Weise. — Die nach vorstehendem Verfahren erhältlichen ω-Cyanmethylanthranylsäureester können leicht in Derivate übergeführt werden, welche wichtige Ausgangsmaterialien für die Darstellung von künstlichem Indigo bilden (s. d.). So gehen dieselben z. B. durch Kochen mit Salzsäure in die Phenylglycin-o-carbonestersäuren über, welche letztere leicht in Phenylglycin-o-carbonsäure umgewandelt werden können.

Verfahren zur Darstellung von ω-Cyanmethylanthranilsäureestern derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 129562) besteht darin, dass man die Salze der ω-Cyanmethylanthranilsäure mit Alkylirungsmitteln behandelt. 17 k ω-Cyanmethylanthranilsäure werden in 60 *l* Sodalösung von 10 Proc. gelöst oder mit 55 *l* Kalkmilch von 10 Proc. versetzt. Man gibt zur kalten Lösung 60 *l* Spiritus und 15 k Bromäthyl und erhitzt im geschlossenen Gefäss etwa 12 Stunden im kochenden Wasserbade. Nach dem Erkalten findet sich der gebildete Nitrilester zum grössten Theil auskrystallisirt. Er ist zum Unterschied vom Ausgangsmaterial in Soda unlöslich, krystallisirt leicht aus Alkohol und schmilzt bei 89°. — An Stelle von Bromäthyl können mit gleichem Erfolge andere Halogenalkyle Anwendung finden. Der analog dargestellte Methylester schmilzt bei 108°. Desgleichen können an Stelle der Halogenalkyle selbstredend auch andere für die Esterificirung von Säuren sonst verwendete Alkylirungsmittel, wie Methylsulfat, Alphylsulfosäureester (Pat. 76574), benutzt werden. Bei Anwendung von Methylsulfat z. B. hat man in obigem Beispiel nur die angegebene Menge Bromäthyl durch die gleiche Menge Methylsulfat zu ersetzen und entsprechend weniger hoch, z. B. auf 50°, zu erhitzen.

Phenylglycin-o-carbonsäuren der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 136779). Abänderung in dem Verfahren des Pat. 120105 behufs Darstellung der Phenylglycin-o-carbonestersäuren, darin bestehend, dass man die Salze des aus Anthranilsäure durch gleichzeitige oder allmähliche Einwirkung von Blausäure und Formaldehyd erhaltenen Säurenitrils der Phenylglycin-o-carbonsäure (ω-Cyanmethylanthranilsäure), anstatt dieselben durch Verseifung in Phenylglycin-o-carbonsäure umzuwandeln, nach ihrer Ueberführung in die Nitrilester mit oder ohne Isolirung der intermediär auftretenden Amide durch Säuren verseift. — Z. B.: 17 k ω-Cyanmethylanthranilsäure (erhalten aus Anthranilsäure nach Pat. 120105) werden in 60 *l* Sodalösung von 10 Proc. gelöst. Man gibt zur kalten Lösung 60 *l* Spiritus und 15 k Bromäthyl und erhitzt im geschlossenen Gefäss etwa 12 Stunden im kochenden Wasserbade. Nach dem Erkalten findet sich der gebildete

Nitrilester zum grössten Theil auskrystallisirt. Er ist zum Unterschied vom Ausgangsmaterial in Soda unlöslich, krystallisirt leicht aus Alkohol und schmilzt bei 89°. — Der analog dargestellte Methylester schmilzt bei 108°. An Stelle von Bromäthyl können andere Halogenalkyle mit gleichem Erfolge Anwendung finden. — Zur Ueberführung des ω-Cyanmethylanthranilsäureesters in Phenylglycin-o-carbonestersäure kocht man 1 Th. desselben mit 3 Th. concentrirter Salzsäure und 3 Th. Wasser einige Stunden unter Rückfluss, wobei sich allmählich unter Verseifung der Cyangruppe die entsprechende Estersäure in Krystallen ausscheidet. — Will man zunächst den ω-Cyanmethylanthranilsäureäthylester in das entsprechende Säureamid umwandeln, so wird 1 Th. ω-Cyanmethylanthranilsäureäthylester bei gewöhnlicher Temperatur in 5 Th. concentrirte Schwefelsäure eingetragen und die Lösung mehrere Stunden sich selbst überlassen. Man giesst alsdann auf Eiswasser, wobei sich das gebildete Säureamid nahezu vollständig abscheidet. Aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt es bei 180°. Es ist unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien. — Der Schmelzpunkt des analog dargestellten Säureamids aus dem Methylester wurde bei 195° gefunden. — Die Behandlung dieser Säureamide mit verdünnter Natronlauge führt leicht unter gänzlicher Verseifung zur Phenylglycin-o-carbonsäure. Dagegen gelingt die Ueberführung in Estersäuren glatt unter Anwendung von Säuren. Man kocht z. B. 1 Th. des Säureamids mit 2 Th. concentrirter Salzsäure und 2 Th. Wasser einige Stunden unter Rückfluss; nach kurzer Zeit tritt Lösung ein. Zum Schluss scheidet sich die gebildete Estersäure u. U. auf Zusatz von Wasser bez. nach Abstumpfen eines Theiles der Säure ab. Sie ist zum Unterschied von Säureamid in Sodalösung leicht mit violetter Fluorescenz löslich.

Verfahren zur Darstellung von Bromderivaten der Anthracenreihe derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 127814) besteht darin, dass man 1.5-Dihydroxylaminanthrachinon oder das daraus in wässeriger Lösung durch Einwirkung von Brom entstehende ziegelrothe, alkaliunlösliche Product a) mit einer etwa 8 oder mehr Atomen entsprechenden Menge Brom, b) mit einer etwa 2 At. entsprechenden Menge Brom, oder mit der jeweils correspondirenden Menge brombildender Substanzen behandelt. — Z. B.: I. 10 k 1.5-Dihydroxylaminanthrachinon werden in 100 k Eisessig suspendirt und mit 26 bis 30 k Brom 1 bis 2 Stunden gekocht. Nach dem Abkühlen wird abfiltrirt und der Rückstand gewaschen und getrocknet. Intermediär bildet sich hierbei der oben beschriebene ziegelrothe Körper. Durch Extrahiren mit Aceton erhält man das darin unlösliche Bromproduct. — Der Eisessig kann auch durch andere indifferente Flüssigkeiten, insbesondere durch Schwefelkohlenstoff ersetzt werden. Das Reactionsproduct liefert bei der Condensation mit aromatischen Aminen und darauffolgender Sulfirung einen ungebeizte Wolle in saurem Bade grünblau färbenden Farbstoff. — II. 10 k 1.5-Dihydroxylaminanthrachinon werden, in dünnen Schichten ausgebreitet, der Einwirkung von Bromdämpfen ausgesetzt. Das Reactions-

product wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und eventuell behufs weiterer Reinigung mit Aceton extrahirt. — III. Eine Mischung von 10 k 1.5-Dihydroxylaminanthrachinon, 100 k Eisessig und 5 k Brom wird 1 bis 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird das schwer lösliche Bromproduct wie vorbeschrieben isolirt. Dasselbe liefert durch Condensation mit aromatischen Aminen und darauffolgende Sulfirung einen ungebeizte Wolle grauschwarz färbenden Farbstoff. Auch in diesem Falle können an Stelle von Eisessig andere indifferente Flüssigkeiten verwendet werden. — Reactionen:

	A Einwirkungsproduct von Brom auf Dihydroxylaminanthrachinon in wässeriger Suspension	B Einwirkungsproduct von Brom in Eisessigsuspension auf den Körper A	C Bromproduct des Beispiels I (in Eisessig bromirt)	D Bromproduct nach Beispiel I (in Schwefelkohlenstoff bromirt)	E Bromproduct des Beispiels II (mit Bromdämpfen bromirt)	F Bromproduct des Beispiels III (in Eisessig mit wenig Brom bromirt)
Aussehen	ziegelroth	braunviolett	schmutzigschwarzviolett	braunviolett	braunviolett	violettbraun
Lösung in H_2SO_4 conc. kalt	schwer löslich, gelb	braun	olivebraun	olivebraun	braun	gelbbraun
Lösung in kaltem Anilin	rothgelb	theilweise blauviolett löslich	ein Theil davon blauviolett löslich	theilweise blauviolett löslich	theilweise violettroth löslich	theilweise violettroth löslich

In kalten verdünnten Alkalien sind die Reactionsproducte unlöslich, in kochendem Anilin löslich.

Zur directen Ueberführung von Nitroanthrachinonderivaten in Bromamidoanthrachinonderivate erhitzt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 128845) die Nitroanthrachinonderivate mit Bromwasserstoffsäure, mit oder ohne Zusatz von Brom, oder mit Bromwasserstoff liefernden Agentien. Z. B.: I. 10 Th. Mononitroanthrachinon werden mit 5 Th. Eisessig und 75 Th. Brom im eingeschlossenen Rohr während 12 Stunden auf 150° erhitzt. Die Reactionsmasse wird hierauf in Wasser gegossen, abfiltrirt und gewaschen. Eigenschaften siehe Tabelle. — II. 10 Th. β-Nitroanthrachinonmonosulfosäure (Claus) werden mit 45 Th. Bromwasserstoffsäure (48proc. HBr) im eingeschlossenen Rohr während 6 Stunden auf 150° erhitzt. Die Reactionsmasse wird hierauf in Wasser gegossen und aus der orangerothen Lösung das Reactionsproduct ausgesalzen, abfiltrirt und mit Kochsalzlösung gewaschen. Eigenschaften siehe Tabelle. — III. 10 Th.

1.8-Dinitroanthrachinon werden mit 9 Th. Eisessig und 75 Th. Brom im eingeschlossenen Rohr während 12 Stunden auf 150° erhitzt. Das Reactionsproduct wird in der im Beispeil I angegebenen Weise abgeschieden. Eigenschaften siehe Tabelle.

	Dibrommonoamidoanthrachinon nach Beispiel I	Dibrommonoamidoanthrachinonsulfosäure nach Beispiel II	Tetrabrom-1:8-diamidoanthrachinon nach Beispiel III
Aussehen	braunrothes Pulver	ziegelrothes Pulver	dunkelrothes Pulver
Lösung in Wasser	unlöslich	orange	unlöslich
Lösung in concentrirter Schwefelsäure	bräunlich gelb	hellgelb	bräunlich gelb
Lösung in Schwefelsäure 66° B. + Borsäure kalt	orangeroth	orange	rothbraun
Lösung in Schwefelsäure 66° B. + Borsäure auf etwa 100° erwärmt	kirschroth mit schwacher Fluorescenz	kirschroth mit prächtiger, safraninrother Fluorescenz	violett ohne Fluorescenz
Lösung in Alkohol	orange	weingelb	orange
Lösung in Anilin nach dreistündigem Kochen	blauviolett	violettroth	blau

Das beschriebene Verfahren ist nicht auf die in diesen Beispielen angegebenen Nitroanthrachinone beschränkt. An Stelle derselben können mit ähnlichem Erfolg deren Isomere oder andere Nitroderivate des Anthrachinons verwendet werden; ebenso kann man die übrigen Reactionsverhältnisse (Temperatur, Concentration u. dgl.) in weiten Grenzen wechseln.

Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten des β-Methylanthrachinons der Bad. Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 131402) besteht darin, dass man Mono- oder Diamido-, sowie Mono- oder Dialphylamidomethylanthrachinone mit Halogenen oder Halogen entwickelnden Substanzen behandelt und das eventuell überschüssige und locker gebundene Halogen durch Einwirkung von Wasser oder Natriumsulfit entfernt. — Z. B.: I. 10 k Monoamido-β-methylanthrachinon (Römer & Link) werden in fein gepulverter Form unter stetem Rühren mit 15 k Brom versetzt. Das entstandene ziegelrothe Product wird mit Wasser angerührt und dann das so unter Entfernung des überschüssigen bez. locker gebundenen Halogens gebildete Bromid des Amidomethylanthrachinons abfiltrirt und getrocknet. Aus Eisessig krystallisirt es in schönen braunrothen Nadeln vom Schmelzp. 215 bis 216° (uncorr.). Es ist ein Monobrommonoamido-β-

methylanthrachinon entstanden. Das entsprechende Monobrommonoamidoanthrachinon ist noch nicht bekannt. — Zu dem gleichen Resultat gelangt man, wenn man, statt mit Bromdämpfen bez. flüssigem Brom zu arbeiten, den Amidokörper in einem Lösungs- bez. Suspensionsmittel, z. B. Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Nitrobenzol, mit Brom behandelt; selbst bei Anwendung eines grösseren Ueberschusses an Brom entsteht unter den angegebenen Bedingungen ein Monobromamidomethylanthrachinon. — II. 10 k 1.5-Diamido-β methylanthrachinon (erhalten durch Einwirkung eines Gemisches von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure auf β-Methylanthrachinon, Extrahiren der isomeren Dinitromethylanthrachinone mit Eisessig, Alkohol u. s. w. und Reduciren des unlöslichen Nitrokörpers mittels Schwefelnatrium) werden entweder in der im I. Beispiel beschriebenen Weise oder in 100 k Eisessig suspendirt mit 30 k Brom behandelt. Das schwer lösliche Bromderivat wird abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. Aus Nitrobenzol krystallisirt es in schönen dunkelrothen Nadeln mit Metallreflex, welche bei 300° noch nicht schmelzen. Die Analyse entspricht Tribromdiamido-β-methylanthrachinon, während man aus dem nicht methylirten Diamidoanthrachinon bei der gleichen Behandlung in der Kälte ein Dibrom-, in der Hitze ein Tetrabromdiamidoanthrachinon erhält. — In derselben Weise verfährt man beim Bromiren der aus den im Beispiel II erwähnten isomeren Dinitromethylanthrachinonen erhältlichen Diamidomethylanthrachinone. Ebenso verhält sich das aus Mononitromethylanthrachinon durch Erhitzen mit p-Toluidin erhältliche Monoalphylidomethylanthrachinon oder das aus den Dinitromethylanthrachinonen durch Erhitzen mit p-Toluidin erhältliche Dialphylidomethylanthrachinon beim Bromiren. Im ersteren Fall erhält man ein hellrothes Pulver, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit citronengelber Farbe löst, die beim Erwärmen gelbbraun wird; in borsäurehaltiger Schwefelsäure löst es sich mit rother, beim Erwärmen mit violettrother, in Anilin mit kirschrother Farbe. Im letzteren Fall bekommt man ein dunkelrothes Pulver, welches in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelgelber, beim Erwärmen mit olivgrüner, in borsäurehaltiger Schwefelsäure mit violettblauer, beim Erwärmen mit grüner, in kaltem Anilin mit weinrother Farbe löslich ist. — Zur Darstellung der Chlorderivate der amidirten Methylanthrachinone werden z. B. III. 20 k Monoamido-β-methylanthrachinon in 200 k Chloroform suspendirt und mit 6 bis 7 k Chlor unter Schütteln und Abkühlen behandelt. Das schwer lösliche Chlorderivat scheidet sich aus, wird abgesaugt und kann durch einmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig in ganz reiner Form erhalten werden. Es bildet schöne rothe Nadeln vom Schmelzp. 255 bis 256° (backt etwas bei 245° zusammen). Die Analyse entspricht einem Monochlormonoamido-β-methylanthrachinon. — IV. Zu dem gleichen Resultat gelangt man, wenn man 20 k Monoamido-β-methylanthrachinon in 400 k Salzsäure suspendirt und mit 3,5 k chlorsaurem Kali versetzt. Die weitere Verarbeitung geschieht

wie oben. — V. 10 k 1.5-Diamido-β-methylanthrachinon, in 100 k Chloroform suspendirt, werden mit 10 k Chlor in der Kälte behandelt. Man saugt ab und krystallisirt aus Nitrobenzol um; man erhält so rothe glänzende Krystalle, welche bei 300° noch nicht schmelzen. Die Analyse entspricht Trichlordiamidomethylanthrachinon. — Die Chlorderivate aus den Mono- oder Dialphylamidomethylanthrachinonen werden in genau der gleichen Weise hergestellt. — VI. 10 k 1.5-Ditoluido-β-methylanthrachinon werden, in 50 bis 100 k Chloroform suspendirt, mit 5 k Chlor behandelt. Die Verarbeitung ist die gleiche wie in Beispiel V. Etwa entstehende kleine Mengen schmieriger Beimengungen werden durch heissen Alkohol leicht entfernt. Das so erhaltene Chlorderivat löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit trübe oliver, in borsäurehaltiger Schwefelsäure mit violetter, beim Erwärmen mit grüner, in kaltem Anilin mit fuchsinrother Farbe. Das entsprechende aus Monoalphylidomethylanthrachinon erhaltene Chlorderivat löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit braungelber, beim Erwärmen mit gelbrother, in kaltem Anilin mit kermesrother Farbe. Wird in den vier letzten Beispielen die Menge des Chlors weiter gesteigert, so erhält man höher chlorirte Producte, die sich von den niederer chlorirten Producten durch gelbere Farbe und grössere Löslichkeit unterscheiden. — VII. 10 k Monoamido-β-methylanthrachinon werden in 100 k Chloroform suspendirt und es wird so lange Chlor eingeleitet, als noch eine Gewichtszunahme erfolgt. Das entstandene Chlorderivat ist vollkommen in Lösung. Durch Abdampfen des Chloroforms und Anrühren der Masse mit Alkohol und Wasser erhält man ein hellgelbes Pulver, das in allen Lösungsmitteln schon in der Kälte sehr leicht löslich ist. Dieses hoch chlorirte Product, welches auch am Stickstoff chlorirt zu sein scheint, kann durch Kochen mit Natriumsulfitlösung in das rothe Chlorid des Beispiels III übergeführt werden, wobei anscheinend nur die am Stickstoff gebundenen Chloratome entfernt werden. — Genau so verhält sich das aus Diamido-β-methylanthrachinon erhältliche, etwas dunkler aussehende hoch chlorirte Product. — In den obigen Beispielen können statt Chloroform die anderen üblichen Verdünnungsmittel, wie Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Nitrobenzol u. s. w., verwendet werden. — Die Brom- bez. Chlorderivate der Mono- oder Diamidomethylanthrachinone sowie der Mono- oder Dialphylamidomethylanthrachinone liefern durch Condensation mit aromatischen Aminen gemäss der Verfahren der Pat. 131 873 und 131 528 und darauffolgendes Sulfiren violettblaue bis grüne sauer färbende Farbstoffe. Durch Erhitzen mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure entstehen blauviolette bis blaugrüne beizenfärbende Farbstoffe, wobei die Monoamidoverbindungen die rötheren, die Diamidoverbindungen die blaueren Nüancen liefern. Durch Erhitzen der Halogenverbindungen mit Schwefelnatrium und Schwefel erhält man substantive Baumwollfarbstoffe.

Tetrabromdiamidoanthrachinon. Dieselbe Bad. Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 137 783) hat die Beobachtung

gemacht, dass sich das 1.4[1]-Diamidoanthrachinon durch Behandlung mit Brom in Bromsubstitutionsproducte überführen lässt, welche ihrerseits in verschiedenen Richtungen das Ausgangsmaterial zu werthvollen Farbstoffen der Anthracenreihe bilden. Die Zahl dieser Producte ist eine ziemlich grosse, indem sowohl Mono- als Di-, Tri- und Tetrabromsubstitutionsproducte entstehen können und in der Regel mit einander gemischt erhalten werden. Sie unterscheiden sich von einander u. A. durch ihr Verhalten gegen kochendes Anilin, welches weder mit der Monononoch Di-, sondern anscheinend nur mit der Tetrabromverbindung einen blauen Farbstoff bildet. Es wurde nun gefunden, dass die Einwirkung von Brom in Eisessiglösung auf Diamidoanthrachinon bei Siedetemperatur des Eisessigs ein Mittel bietet, vorwiegend die mit Anilin leicht reagirende Tetrabromverbindung darzustellen. — Es hat sich gezeigt, dass Brom bei der Siedetemperatur des Eisessigs mit Diamidoanthrachinon unter Bildung eines wesentlich aus Tetrabromdiamidoanthrachinon bestehenden Productes reagirt. Die Art des Lösungsmittels und die Temperatur sind somit von maassgebendem Einfluss auf die Natur der resultirenden Producte. Mit Rücksicht auf das Pat. 104 901 wird hier nur das Verfahren zur Darstellung des Tetrabromderivates beansprucht. Das Verfahren sei an folgendem Beispiel erläutert: 10 k 1.4[1]-Diamidoanthrachinon werden mit 1500 k Eisessig kochend gelöst und mit 30 k Brom vorsichtig versetzt; es wird dann weiter zum Sieden erhitzt, bis die anfangs stürmische Bromwasserstoffentwickelung aufgehört hat. Beim Erkalten scheidet sich das Bromid ab, es wird abfiltrirt und getrocknet und bildet so ein braunes Pulver. Durch Umkrystallisiren aus Nitrobenzol wird es in feinen, braunen Nädelchen erhalten; dieselben schmelzen noch nicht bei 300°. Es ist in Alkohol, Eisessig, Benzol, Nitrobenzol in der Kälte schwer, in der Wärme etwas leichter löslich.

Amidonaphtolsulfosäure. Nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 131 526) lässt sich das 2,7-Amidonaphtol sehr leicht sulfiren. Schon bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit Schwefelsäure von 66° B., ja selbst 90proc. Schwefelsäure, erhält man quantitativ eine Disulfosäure. Diese hat geringen technischen Werth. Sie lässt sich schwer mit Diazokörpern vereinigen und z. B. mit α-Diazonaphtalin in verdünnter Lösung nicht combiniren. Die Farbstoffe sind trübe und unecht. Die Disulfosäure ist in Wasser schwer löslich und geht bei der Einwirkung salpetriger Säure in eine ebenfalls schwer lösliche gelb gefärbte Diazoverbindung über. Ihr Natronsalz ist leicht löslich und durch Kochsalz nicht fällbar. — Es wurde nun beobachtet, dass die eine der beiden Sulfogruppen in dieser Disulfosäure relativ nur locker gebunden ist und dass, während sonst in der Regel aus Amidonaphtoldisulfosäuren beim Erhitzen mit verdünnten Säuren Dioxynaphtalindisulfosäuren entstehen, hier in glatter Reaction eine neue und sehr werthvolle Amidonaphtolmonosulfosäure entsteht. Es ist selbstverständlich nicht erforderlich, zuerst die Disulfosäure abzuscheiden, vielmehr genügt es, nach vollendeter Disulfirung die Sulfirung etwas zu verdünnen und einige Zeit auf etwa

100° zu erwärmen. Um die Monosulfosäure, welche als freie Säure schwerer löslich ist wie die Disulfosäure, von etwaiger unzersetzter Disulfosäure zu trennen, benutzt man am besten die Eigenschaft des Natronsalzes, selbst aus verdünnten Lösungen in der Kälte nahezu vollständig auszukrystallisiren. Auch aus einer 2proc. Lösung krystallisirt es noch beim Erkalten aus. Man gewinnt so kugelförmige Krystallaggregate, welche lufttrocken bei der Analyse Zahlen ergeben, die auf die Formel

$$C_{10}H_5SO_3NaOHNH_2 + H_2O$$

stimmen. Die Diazoverbindung ist in Wasser sehr schwer löslich, gelb gefärbt und krystallisirt in feinen Nadeln. Die Säure liefert je nach der Art der Kuppelung (alkalisch oder sauer) zwei Reihen werthvoller Azofarbstoffe. Es werden 50 k 2,7-Amidonaphtol in 500 k Schwefelsäure von 66° B. eingerührt. Man lässt etwa 12 Stunden bei 30° stehen, wonach die Disulfirung vollendet ist, setzt dann 50 *l* Wasser hinzu und erwärmt während 24 Stunden auf 100°. Dann wird mit Wasser stark verdünnt, die ausgeschiedene Säure abfiltrirt, ausgewaschen, mit 500 *l* heissem Wasser unter Zusatz der erforderlichen Menge Soda gelöst. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei des Natronsalzes der Monosulfosäure.

Verfahren zur Darstellung einer Dioxydinaphtyläthylendiamindisulfosäure der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 129 478) besteht darin, dass man 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure der Einwirkung von Aethylenhaloiden unterwirft. 48 k 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure werden unter Zugabe der zur Bildung des Natronsalzes nöthigen Menge Soda in 500 *l* Wasser gelöst, weitere 10,6 k Soda und 19 k Aethylenbromid zugefügt und am Rückflusskühler gekocht, bis kein Aethylenbromid mehr vorhanden ist. Nach dem Erkalten wird mit Mineralsäure im Ueberschuss versetzt, wobei sich die gebildete Aethylensäure ausscheidet. Dieselbe wird abfiltrirt und getrocknet. Die so erhaltene Dioxydinaphtyläthylendiamindisulfosäure ist ein graues Pulver, das in Alkohol und Aether unlöslich ist. In kaltem Wasser ist die Verbindung schwer löslich, in heissem Wasser, im Gegensatz zum Ausgangsmaterial, leicht löslich. Durch Einwirkung von salpetriger Säure erhält man eine gelbbraune, schwer lösliche Nitrosoverbindung. — Oder zu einer mit der erforderlichen Menge Soda hergestellten Lösung von 48 k 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure in 5 hl Wasser werden 10,6 k Soda und 9,9 k Aethylenchlorid zugegeben und am Rückflusskühler gekocht, bis kein Aethylenchlorid mehr vorhanden ist. Es wird erkalten gelassen und die Aethylensäure durch Zugabe von überschüssiger Mineralsäure abgeschieden. Dieselbe ist identisch mit der nach obigem Beispiel erhaltenen Säure. — In genau derselben Weise verläuft die Reaction, wenn an Stelle von Aethylenbromid oder Aethylenchlorid die äquivalente Menge von 28,2 k Aethylenjodid zur Verwendung kommt. Der neuen Säure kommt die Constitution

$$SO_3H-C_{10}H_5(OH)-NH-CH_2-CH_2-NH-C_{10}H_5(OH)-SO_3H$$

zu; sie soll zur Herstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung von Mesonitroanthracen der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D.R.P. Nr. 127399) besteht darin, dass man Anthracen in einem indifferenten Lösungsmittel, wie Eisessig oder Nitrobenzol, mit der äquivalenten Menge Salpetersäure behandelt und das erhaltene Zwischenproduct a) durch Behandeln mit alkalischen Agentien oder mit Schwefelsäure direct in Nitroanthracen umwandelt, oder b) zuerst mit Salzsäure in Anthracennitrochlorid umwandelt und dieses hierauf mit Alkalien in Nitroanthracen überführt. — Es werden z. B. 1. 10 k sehr fein vertheiltes Anthracen oder eine entsprechende Menge anthracenreichen Materials in 30 bis 40 k Eisessig suspendirt und dazu unter Kühlung genau 1 Mol. Salpetersäure (z. B. 5,9 k 60proc. Säure) einfliessen gelassen und gut gerührt. Das Anthracen geht rasch mit gelber Farbe in Lösung. Zur Beschleunigung der Auflösung des letzten Restes kann man schliesslich die Temperatur auf etwa 40° steigern. Die Lösung wird nun abgekühlt und unter fortgesetztem Rühren mit etwa 10 k conc. Salzsäure versetzt und hierauf einige Stunden sich selbst überlassen. Es scheidet sich dabei Anthracennitrochlorid als weisses, krystallinisches Pulver ab, welches durch Krystallisation aus Benzol oder Toluol in Nadeln vom Schmelzpunkt 163° erhalten werden kann. Zur weiteren Verarbeitung wird das Anthracennitrochlorid abgepresst und ohne weitere Reinigung und ohne zu trocknen mit etwa 23 k 10proc. Natronlauge oder mit der entsprechenden Menge Soda, Ammoniak, Kalkwasser u. dgl. bei gewöhnlicher Temperatur oder unter schwachem Erwärmen digerirt, bis ein gleichmässiger gelber Brei von Nitroanthracen entstanden ist. Das Nitroanthracen braucht nur filtrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet zu werden und ist nahezu völlig reine Substanz. Die Ausbeute beträgt etwa 11 bis 12 k. — 2. Die nach dem Beispiel 1 dargestellte gelbe Nitrirungslösung des Anthracens wird in viel kaltes Wasser gegossen, wobei sich das „Zwischenproduct" als gelblich zähe, in allen organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Masse abscheidet. Von dieser wird die essigsaure Mutterlauge durch Abheben entfernt und der Rückstand mit verdünnter Natronlauge oder anderen alkalischen Agentien erwärmt, bis er zu einem lockeren Pulver von Nitroanthracen zerfallen ist, das dann durch Filtration von der Lauge getrennt wird. — 3. Die nach Beispiel 1 dargestellte gelbe Nitrirungslösung wird mit 2 bis 5 k conc. Schwefelsäure versetzt und gelinde erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei von Nitroanthracen. — 4. 10 k Anthracen

werden in einem mit Rührwerk versehenen Kessel mit 20 bis 30 k Nitrobenzol angerührt und bei gewöhnlicher Temperatur die berechnete Menge Salpetersäure zufliessen gelassen. Schliesslich kann auch hier gelinde erwärmt werden. Nachdem alles in Lösung gegangen ist, lässt man langsam 3 bis 5 k conc. Schwefelsäure zufliessen und erwärmt einige Zeit gelinde. Hierauf giesst man die abgekühlte Masse in Wasser und treibt das Nitrobenzol mit Dampf ab. Das Nitroanthracen bleibt im Rückstand.

Einführung von Aminresten in Nitrooxyanthrachinonsulfosäure. Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 127 438) haben gefunden, dass, wenn man die 1.4-Nitrooxyanthrachinonsulfosäure mit Aminen behandelt, man zu den Sulfosäuren des Alphylido-α-oxyanthrachinons (Chinizarinblau) gelangt. Die Reaction verläuft sehr glatt, ohne dass die Sulfogruppe angegriffen wird. Das Verfahren und auch der Reactionsverlauf (Ersatz von Nitrogruppen durch Aminreste) ist also analog demjenigen des Pat. 101 805, hat aber den Vorzug, im Gegensatz zu diesem einheitlichere Producte zu liefern. Eine für das Verfahren geeignete Nitrooxyanthrachinonsulfosäure kann z. B. erhalten werden durch allmähliches Sulfiren und Nitriren von Erythrooxyanthrachinon. Man erhitzt z. B. 10 k Erythrooxyanthrachinon mit 5 Th. Oleum von 20 Proc. auf 90 bis 100° bis zur Wasserlöslichkeit. Nach dem Erkalten giesst man in 300 k Wasser und salzt mit Sulfat aus. Man nitrirt nun das Natronsalz in bekannter Weise in concentrirter schwefelsaurer Lösung mit der berechneten Menge Nitrirsäure, giesst die Schmelze in Wasser und fällt mit Kochsalz aus. Die so erhaltene Nitrosulfosäure bildet feine gelbe Nädelchen, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe lösen, die auf Zusatz von Borsäure in Gelbbraun übergeht; in verdünnter Natronlauge löst sich die Nitrosulfosäure mit rother Farbe. Sie besitzt folgende Constitution:

OH
CO SO_3H
CO
NO_2.

Die durch Einwirkung von Aminen erhaltenen Farbstoffe sind mithin nach folgendem Schema zusammengesetzt:

OH
CO SO_3H
CO
NHR

Das Verfahren zu ihrer Darstellung wird durch folgendes Beispiel erläutert: Ein Gemenge von 10 k Nitrooxyanthrachinonsulfosäure (Kalisalz), 200 k 50proc. Essigsäure und 100 k p-Toluidin wird auf Wasserbadtemperatur längere Zeit (2 bis 3 Tage) erhitzt, bis die Schmelze eine dunkel grünblaue Färbung angenommen hat. Die Reactionsmischung wird hierauf in verdünnte Salzsäure gegossen, der abgeschiedene Farbstoff abfiltrirt und nach bekannter Methode gereinigt. Er ist in Wasser mit blauer Farbe schwer löslich, ebenfalls schwer löslich in verdünnter Natronlauge mit blaugrüner Farbe. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist grün und wird auf Zusatz von Borsäure blau. Ungebeizte Wolle wird in röthlich blauen, chromgebeizte in grünblauen Nüancen angefärbt. — In gleicher Weise werden, unter Zuhilfenahme anderer Amine, die analogen Farbstoffe dargestellt.

Verfahren zur Darstellung eines Condensationsproducts aus Anthrachinon-β-monosulfosäure und p-Toluidin derselben Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 136 872) besteht darin, dass man die beiden Componenten auf eine zwischen 140 und 250° liegende Temperatur erhitzt. Z. B. 10 k anthrachinonmonosulfosaures p-Toluidin werden mit 100 k p-Toluidin unter Rühren auf 160 bis 190° erhitzt. Die Anthrachinonsulfosäure geht bald mit gelbbrauner Farbe in Lösung, und allmählich scheidet sich aus letzterer das Condensationsproduct in Gestalt glänzender, orangerother Krystalle ab. Wenn deren Menge nicht mehr zunimmt, lässt man auf etwa 70° abkühlen, versetzt mit der doppelten Menge Alkohol, filtrirt die abgeschiedenen Krystalle ab, wäscht sie so lange mit Alkohol, bis derselbe hellgelb gefärbt abläuft, und trocknet. So erhält man das Condensationsproduct rein in lebhaft orange gefärbten Nadeln. Dieselben sind fast unlöslich in Wasser und kalten verdünnten Alkalien, schwer löslich in heissem Alkohol, leicht löslich in kaltem Pyridin mit gelber Farbe. Die Lösung in concentrirter Salzsäure ist gelb, in Eisessig ebenfalls gelb, die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist wenig gefärbt und zeigt eine intensive ultramarinblaue Fluorescenz. Beim Erwärmen dieser Lösung wird die Farbe intensiv braungelb, indem gleichzeitig die Fluorescenz verschwindet, und beim Eingiessen in Wasser erhält man dann einen citronengelben Niederschlag.

Nitroamidoanthrachinonderivat. Dieselben Farbenfabriken Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 127 780) empfehlen folgende Abänderung des Verfahrens Pat. 125 391 zur Darstellung von 1.4-Nitroacetylamidoanthrachinon und 1.4-Nitroamidoanthrachinon, darin bestehend, dass man 1. statt der Acetylverbindung des α-Amidoanthrachinons hier die Diacetylverbindung des 1.5- bez. des 1.8-Diamidoanthrachinons nitrirt, zwecks Gewinnung von 1.5-Diacetyldiamido-4.8-dinitro- bez. 1.8-Diacetyldiamido-4.5-dinitroanthrachinon; 2. statt des 1.4-Nitroacetylamidoanthrachinons die gemäss 1. dargestellten Diacetylverbindungen verseift, zwecks Gewinnung der entsprechenden Dinitrodiamidoanthrachinone.—Zur Darstellung des 1.5-Diacetyldiamido-

anthrachinons wird 1 Th. 1.5-Diamidoanthrachinon mit 10 Th. Essigsäureanhydrid etwa eine Stunde lang zum Kochen erhitzt, wobei sich die gebildete Diacetylverbindung in hellbraunen, glänzenden Krystallen abscheidet. Dieselben werden nach dem Erkalten abgesaugt und sind direct vollkommen rein. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt über 300°, die Lösung in conc. Schwefelsäure ist gelb. — Zur Darstellung des 1.5-Diacetyldiamido-4.8-dinitroanthrachinons werden 10 k der wie vorstehend erhaltenen Diacetylverbindung in 50 k Schwefelsäure von 66° B. gelöst und bei einer Temperatur von 10 bis 15° langsam mit 24 *l* Nitrirsäure (200 g HNO_3 im Liter enthaltend) versetzt. Die Nitrirung ist in etwa einer Stunde beendet. Bei richtig geleiteter Operation scheidet sich das entstandene Nitroproduct in gelben Kryställchen aus der Schmelze ab. Durch Absaugen über ein Asbestfilter und mehrfaches Decken mit 60grädiger Schwefelsäure erhält man das Product direct rein. Die so erhaltene Acetylverbindung des Dinitrodiamidoanthrachinons ist ein gelbes, in Wasser ganz unlösliches Pulver. Organische Solventien lösen dasselbe nur sehr schwierig; aus viel siedendem Nitrobenzol erscheint es beim Erkalten in braungelben Prismen von hohem Schmelzpunkt. In kalter conc. Schwefelsäure ist das Product so gut wie unlöslich. — Zur Verseifung der Diacetylverbindung des Beispiels 2 wird diese in 5 Th. Schwefelsäure von 66° B. bei 80 bis 90° gelöst und die Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade digerirt. Beim Erkalten scheiden sich fast farblose, flächenreiche Prismen des 1.5.4.8-Dinitrodiamidoanthrachinonsulfats ab. Man giesst die Schmelze in kaltes Wasser, filtrirt den Niederschlag ab und wäscht und trocknet ihn. — Das 1.5-Dinitro-4.8-diamidoanthrachinon ist ein metallisch grün glänzendes Krystallpulver von rostrothem Strich. Es ist schwer löslich in allen Lösungsmitteln, löst sich jedoch in siedendem Nitrobenzol wesentlich leichter als die Acetylverbindung, und krystallisirt daraus in grünschimmernden dunkelrothen Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt über der Thermometergrenze. Conc. Schwefelsäure verwandelt die Krystalle in ein weisses Pulver des Sulfats. Durch Ersatz der Amidogruppe durch Wasserstoff mittels der Diazoreaction erhält man 1.5-Dinitroanthrachinon, wodurch die Constitution des Körpers bewiesen ist. — Die entsprechenden Derivate des 1.8-Diamidoanthrachinons werden in analoger Weise hergestellt. Dieselben sind den Derivaten des 1.5-Diamidoanthrachinons sehr ähnlich, das 4.5-Dinitro-1.8-diacetyldiamidoanthrachinon ist ebenfalls ein gelbes, in organischen Solventien ziemlich schwer lösliches Pulver. Es geht beim Verseifen in das 4.5-Dinitro-1.8-diamidoanthrachinon über. Letzteres bildet gelbe Krystalle, die über 300° schmelzen und in Ligroïn, Wasser und Alkohol unlöslich sind. Es ist schwer löslich in Eisessig, leichter löslich in heissem Nitrobenzol und Pyridin. Charakteristisch ist das Verhalten gegen Zinnoxydulnatron, welches zuerst eine grüne Lösung bildet, aus welcher sich dann violette Flocken des 1.4.5.8-Tetraamidoanthrachinons ausscheiden.

Verfahren zur Darstellung von α_1-Nitro-α_2-naphtylamin-α_4-sulfosäure geschieht nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 133 951) durch Nitrirung von $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtylaminmonosulfosäure in Lösung von concentrirter Schwefelsäure. 22,3 k $\alpha_1 \alpha_3$-Naphtylaminmonosulfosäure werden bei gewöhnlicher Temperatur in 450 k Schwefelsäure von 66° B. eingetragen. Es wird sodann auf 0° abgekühlt und bei einer Temperatur von 0 bis 10° 8 k Salpetersäure von 45° B. allmählich zugegeben. Nach beendeter Nitrirung wird die Masse in Eiswasser gegossen, wobei sich die Nitrosäure abscheidet. Dieselbe wird abfiltrirt, behufs weiterer Reinigung in das Natronsalz übergeführt und dieses aus seiner wässerigen Lösung durch Kochsalz ausgesalzen. Die Säure wird so in vollkommen reinem Zustande erhalten. Sie ist fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem. Beim Ansäuern der heissen Lösung eines ihrer Alkalisalze scheidet sich die Säure in kleinen Nädelchen aus. Die Alkalisalze sind in heissem Wasser leicht löslich, beim Erkalten einer heissen Lösung des Natronsalzes wird dasselbe in schönen gelben Blättchen erhalten. Die Nitrosäure liefert eine schwer lösliche Diazoverbindung. Wolle wird von der Säure in saurem Bade gelb angefärbt. — Die Säure ist als α_1-Nitro-α_2-naphtylamin-α_4-sulfosäure anzusprechen, was sich daraus ergibt, dass die aus ihr durch Reduction erhaltene Naphtylendiaminsulfosäure identisch ist mit der $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtylendiamin-α_4-sulfosäure, die bei der Reduction der durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf α_1-Naphtylamin-α_4-sulfosäure erhältlichen Azofarbstoffe entsteht. — Die α_1-Nitro-α_2-naphtylamin-α_4-sulfosäure soll zur Herstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden.

Zur Darstellung von p-Dihalogenanthrarufin und p-Dihalogenchrysazin behandeln dieselben Farbenfabriken vorm. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 127 699) Anthrarufin und Chrysazin in Lösungs- oder Suspensionsmitteln mit Halogenen. I. 10 k Anthrarufin werden in 500 k siedendem Eisessig gelöst und ein Chlorstrom in die Lösung eingeleitet. Das gebildete p-Dichloranthrarufin scheidet sich beim Erkalten in rothen Nadeln ab und kann durch Umkrystallisiren aus Nitrobenzol in derben Krystallen von metallisch röthlichem Glanz erhalten werden. Es ist ziemlich schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in Alkohol, Benzol, Pyridin, fast unlöslich in Ligroïn. Seine Lösung in verdünnter Natronlauge ist röthlich gelb gefärbt. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit blaustichigrother Farbe, die auf Zusatz von Borsäure violett wird. Die Lösung in Schwefelsäure und Borsäure zeigt ein charakteristisches Spectrum. — II. 10 k fein vertheiltes Chrysazin werden in 500 k 50proc. Essigsäure suspendirt und in die auf 100° erwärmte Suspension Chlor eingeleitet. Die gelbe Farbe des Chrysazins geht allmählich in die rothe des p-Dichlorchrysazins über. Aus Nitrobenzol scheidet sich dasselbe in schönen glänzenden Krystallen von metallischem Glanz ab. In Eisessig ist es leichter löslich wie das entsprechende Anthrarufinderivat, sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in

Benzol. In verdünnter Natronlauge löst es sich mit rother Farbe. Die Lösung des p-Dichlorchrysazins in conc. Schwefelsäure ist blaustichiger als die des Chrysazins. In Schwefelsäure und Borsäure gibt dasselbe ein deutliches Spectrum. — III. 10 k Chrysazin werden in 500 k Wasser fein vertheilt und der Suspension 15 k Natriumchlorat zugesetzt. Die Suspension wird auf 80 bis 100° erwärmt und unter Rühren 25 k conc. Salzsäure langsam zugegeben. Das gebildete p-Dichlorchrysazin zeigt die in Beispiel II beschriebenen Eigenschaften. — IV. 10 k Anthrarufin werden in 500 k Eisessig siedend gelöst und der Lösung 15 k Kaliumbromat zugesetzt. In diese Lösung lässt man langsam 25 k Bromwasserstoffsäure von 1,49 spec. Gew. einlaufen und beendet die Reaction durch $^1/_2$stündiges Erhitzen auf etwa 100°. Das p-Dibromanthrarufin scheidet sich zum Theil schon in der Hitze, vollständig in der Kälte in gelbrothen Krystallen ab. In Eisessig sind dieselben ziemlich schwer, sehr schwer löslich in Alkohol. Ihre Lösung in verdünnter Natronlauge ist gelbbraun gefärbt. In conc. Schwefelsäure ist das Dibromid mit etwas blauerer Farbe löslich wie Anthrarufin. — Das auf entsprechende Weise dargestellte p-Dibromchrysazin ist leichter löslich in Eisessig wie das Bromanthrarufin. In Natronlauge löst es sich mit rothgelber Farbe. In conc. Schwefelsäure löst es sich kaum in der Kälte, beim Erwärmen mit rother Farbe, die auf Zusatz von Borsäure in violett übergeht. — Ganz analog verläuft die Halogenisirung bei Anwendung anderer Lösungs- bez. Suspensionsmittel, wie Nitrobenzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w.

Nach dem Zusatz D. R. P. Nr. 131 403 wird α-Monooxyanthrachinon mit Halogenen behandelt. I. 10 k Erythrooxyanthrachinon werden in 500 k 25proc. Essigsäure fein vertheilt und der Suspension 8 k Natriumchlorat zugesetzt. Die Suspension wird auf 80 bis 100° erwärmt und unter lebhaftem Rühren 25 k 15proc. Salzsäure zugegeben. Die Einwirkung des Chlors gibt sich schon äusserlich dadurch zu erkennen, dass die gelbe Farbe des Erythrooxyanthrachinons in die rothgelbe des p-Chlorerythrooxyanthrachinons übergeht. Nach dem Erkalten wird das letztere abgesaugt und getrocknet. Es bildet rothgelbe Nadeln, die sich in Eisessig etwas leichter lösen wie Erythrooxyanthrachinon. Durch Umkrystallisiren aus wenig Eisessig oder Nitrobenzol kann die Chlorverbindung rein erhalten werden, in Alkohol ist sie sehr wenig löslich. Ihre Lösung in conc. Schwefelsäure ist etwas rothstichiger wie die des Erythrooxyanthrachinons, ebenso auch ihre Lösung in verdünnter Natronlauge. Ein charakteristischer Unterschied vom Erythrooxyanthrachinon zeigt sich beim Behandeln mit primären aromatischen Aminen, durch welche das p-Chlorerythrooxyanthrachinon in werthvolle blaue Farbstoffe der Chinizarinblaureihe übergeführt wird. — II. 10 k Erythrooxyanthrachinon werden in 500 k Eisessig siedend gelöst und der Lösung 10 k Natriumbromat zugesetzt. In diese Lösung lässt man langsam 25 k Bromwasserstoffsäure von 1,49 spec. Gew. einlaufen und beendet die Reaction durch $^1/_2$stündiges Kochen. Nach dem Erkalten

verdünnt man mit Wasser und saugt das entstandene Bromerythrooxyanthrachinon ab.

Verfahren zur Darstellung von in α-Stellung chlorirten oder bromirten Derivaten des Anthrachinons derselben Farbenfabriken Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 131 538) besteht darin, dass man α-Diazoanthrachinone mit Chlor- bez. Bromwasserstoffsäure — mit oder ohne Zusatz von Kupferoxydulsalzen — behandelt. I. 20 k Monoamidoanthrachinon werden mit 200 k Salzsäure von 15° B. zu einer feinen Paste angerührt und mit 12,5 k Nitrit diazotirt. Die fast momentan entstehende Diazoverbindung wird abgesaugt. Man rührt dieselbe mit verdünnter Salzsäure an und lässt sie langsam und in der Kälte zu einer Lösung von 7,5 k Kupferchlorür in 300 k Salzsäure von 15° B. einlaufen. Unter starker Stickstoffentwickelung scheidet sich das α-Monochloranthrachinon als rothgelbes Pulver ab. Dasselbe lässt sich durch Umkrystallisiren aus Toluol, in dem es leicht löslich ist, reinigen. Es bildet glänzende, schwach gefärbte Nadeln, die sich in Schwefelsäure mit braungelber Farbe lösen. In Nitrobenzol, Eisessig sind sie leicht, in Alkohol ziemlich schwer löslich. Beim Erhitzen mit primären aromatischen Aminen werden α-Alphylidoanthrachinone gebildet. — II. 20 k 1.5-Diamidoanthrachinon werden in 200 k Salzsäure von 15° B. suspendirt und bei 5 bis 10° mit 18 k Nitrit diazotirt. Die Lösung der Diazoverbindung lässt man langsam unter starkem Rühren in eine Lösung von 10 k Kupferchlorür in 300 k Salzsäure einlaufen. Das gebildete 1.5-Dichloranthrachinon scheidet sich momentan ab. Durch Umkrystallisiren aus Toluol, am besten unter Zusatz von etwas Thierkohle, erhält man es in hellgelben, glänzenden Krystallen vom Schmelzp. 232°, die sich in Schwefelsäure rothgelb lösen. In Nitrobenzol ist es leicht, in Alkohol ziemlich schwer löslich. Durch Erhitzen mit primären aromatischen Aminen erhält man die bekannten 1.5-Dialphylidoanthrachinone. — III. 20 k 1.8-Diamidoanthrachinon werden mit 300 k Salzsäure von 15° B. angerührt und mit 18 k Nitrit diazotirt, wobei man die Temperatur auf 30 bis 40° steigen lässt. Durch etwa einstündiges Erhitzen auf 100° erhält man 1.8-Dichloranthrachinon, das sich direct aus der salzsauren Lösung abscheidet. Die Reindarstellung geschieht wie beim 1.5-Dichloranthrachinon; das 1.8-Dichloranthrachinon krystallisirt in gelben glänzenden Nadeln, die sich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen. In Alkohol ist es ziemlich schwer, in Nitrobenzol sehr leicht löslich. — IV. 20 k α-Monoamidoanthrachinon werden in 200 k Schwefelsäure von 66° B. gelöst und bei 10 bis 20° mit 12,5 k Nitrit diazotirt. Man setzt so viel Eis zu der schwefelsauren Lösung, bis sich das α-Monodiazoanthrachinon in gelben Krystallen abzuscheiden beginnt. Nach etwa 2 Stunden ist die Abscheidung der Diazoverbindung vollendet. Letztere wird nun abgesaugt und mit 200 k Bromwasserstoffsäure von 15° B. zu einer feinen Paste angeschlämmt. Diese lässt man unter Rühren zu einer Lösung von 7,5 k Kupferbromür in 200 k Bromwasser-

stoffsäure von 15° B. zulaufen. Das α-Monobromanthrachinon scheidet sich unter lebhafter Stickstoffentwickelung in Form von schwach gefärbten Krystallen ab. Dieselben können durch Umkrystallisiren aus Nitrobenzol rein erhalten werden. Sie lösen sich in Schwefelsäure mit gelber Farbe und geben, wie bereits oben bemerkt, beim Erhitzen mit primären aromatischen Aminen die bekannten α-Alphylidoanthrachinone. — In gleicher Weise lassen sich die anderen α-Bromanthrachinone, z. B. 1.5- und 1.8-Dibromanthrachinon, darstellen.

Nitrochlor- oder Nitrobromanthrachinone. Von denselben Farbenfabriken vorm. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 137 782) wurde gefunden, dass durch Nitriren von α-Halogenanthrachinonen, wie man sie z. B. nach dem Verfahren des Pat. 131 538 erhalten kann, in sehr glatter Weise Paranitrohalogenanthrachinone entstehen, welche Ausgangsmaterialien zu werthvollen grünen Farbstoffen sind. — Es ist dieses Verfahren von hohem technischen Werth, da sich hauptsächlich die sehr wichtigen Paraverbindungen bilden, während die zur Darstellung der oben erwähnten Farbstoffe nicht geeigneten Isomeren, deren Bildung unter den gegebenen Bedingungen gerade so wahrscheinlich war, nur in geringerer Menge entstehen. Das Verfahren besteht im Allgemeinen darin, dass man die Halogenanthrachinone, in Lösungs- oder Suspensionsmitteln vertheilt, mit Salpetersäure behandelt. — I. 25 k α-Monochloranthrachinon werden in 250 k Schwefelsäure von 66° B. gelöst und mit 8 k Salpetersäure von 42° B. versetzt, wobei darauf zu achten ist, dass die Temperatur 10° nicht übersteigt. Man lässt die Schmelze bei dieser Temperatur etwa 5 Stunden stehen, dabei scheidet sich das Chlornitroanthrachinon in gelben Nadeln ab. Dieselben werden abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man das 1.4-Chlornitroanthrachinon in schönen gelben glänzenden Nadeln. Dieselben sind schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Nitrobenzol, schwer löslich in concentrirter Schwefelsäure. — II. 20 k 1.5-Dichloranthrachinon werden in 200 k Schwefelsäure von 66° B. gelöst und bei 0 bis 5° mit 10 k Salpetersäure von 42° B. versetzt. Man lässt dann die Temperatur bis 10° steigen, wobei sich ziemlich schnell das 1.5.4.8-Dichlordinitroanthrachinon krystallinisch abscheidet. Nach einigen Stunden ist die Reaction beendet. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Durch Umkrystallisiren aus Nitrobenzol lassen sie sich rein erhalten in Form von gelben Nadeln, welche in Alkohol und Eisessig schwer löslich sind. — III. 20 k 1.5-Dibromanthrachinon werden in 200 k Schwefelsäure von 66° B. gelöst und bei 0 bis 5° mit 8 k Salpetersäure von 42° B. versetzt. Man lässt dann ohne Kühlung stehen, wobei die Temperatur bis 25° steigt. Das 1.5.4.8-Dibromdinitroanthrachinon beginnt sich bei etwa 15° krystallinisch abzuscheiden. Nach 2 bis 3 Stunden ist die Reaction beendet. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Durch Umkrystallisiren aus Nitrobenzol lassen sie sich rein erhalten in Form von gelben Nadeln, welche in Alkohol und Eis-

essig schwer löslich sind. Ganz analog verläuft die Nitrirung des 1.8-Dichloranthrachinons, sowie der anderen z. B. nach dem Verfahren des Pat. 131 538 erhältlichen α-Halogenanthrachinone. Man erhält so Paranitrohalogenanthrachinone, welche sämmtlich die charakteristische, technisch äusserst werthvolle Eigenschaft besitzen, beim Erhitzen mit primären aromatischen Aminen grüne Farbstoffe zu liefern.

Darstellung von tertiären Basen der Anthrachinonreihe. Nach ferneren Angaben derselben Farbenfabriken von Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 136 777) können am Anthrachinonkern haftende negative Radicale (wie Brom, Chlor, die Nitro- und die Hydroxylgruppe) durch Einwirkung von primären aromatischen Aminen (wie Anilin, Toluidin u. s. w.) leicht durch den Rest des betreffenden Amins ersetzt werden (vgl. z. B. die Pat. 86 150, 107 730). Secundäre aromatische Amine, wie Diphenylamin, Monomethylanilin u. s. w., scheinen nicht in gleicher Weise zu reagiren, wenigstens ist bis jetzt über eine derartige Reaction nichts bekannt geworden. — Es wurde nun gefunden, dass im Gegensatz zu den secundären Aminen der aromatischen Reihe secundäre Amine der aliphatischen Reihe, wie Dimethylamin, oder sich analog verhaltende secundäre Basen, wie Piperidin, sich mit den eingangs erwähnten Anthrachinonderivaten in Reaction bringen lassen, indem die negativen Radicale (Br, Cl, NO_2, OH) durch den Rest des betreffenden Amins ersetzt werden. — Die Reaction erfolgt zum Theil mit ausserordentlicher Leichtigkeit und man gelangt so zu zahlreichen, eine oder mehrere tertiäre Amidogruppen enthaltenden Körpern, deren typische Vertreter sich durch einen ausserordentlich stark basischen Charakter vor allen bisher bekannten Anthrachinonderivaten auszeichnen. — Während z. B. Monoamidoanthrachinon, 1.5- oder 1.8-Diamidoanthrachinon nur mit starken Mineralsäuren Salze bilden, welche durch Wasser sofort zerlegt werden, sind die entsprechenden tertiären Basen, wie Dimethylamidoanthrachinon, 1.5- und 1.8-Tetramethyldiamidoanthrachinon, sowie die entsprechenden Piperidoanthrachinone starke Basen, welche sich bereits in verdünnten Mineralsäuren unter Salzbildung klar und farblos lösen, welche Lösungen auch bei starker Verdünnung durch Wasser nicht zersetzt werden. Durch die gleichzeitige Anwesenheit negativer Radicale im Molecül wird der basische Charakter naturgemäss mehr oder minder abgeschwächt. So ist z. B. 1.5- oder 1.8-Nitrodimethylamidoanthrachinon etwas weniger basisch als Dimethylamidoanthrachinon. — Das Verfahren zur Darstellung dieser durch grosses Krystallisirungsvermögen ausgezeichneten Körper besteht im Allgemeinen darin, dass man auf die betreffenden Anthrachinonderivate bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur die Basen, sei es im reinen Zustand oder in Gegenwart eines geeigneten Verdünnungs- oder Lösungsmittels, einwirken lässt. Während so aus den Monosubstitutionsproducten des Anthrachinons naturgemäss nur je eine Verbindung entstehen kann, erhält man aus den Di- und Polysubstitutionsproducten verschiedene Verbindungen, je nachdem eine oder mehrere negative

Radicale substituirt werden. So kann man beispielsweise im 1.5-Dinitroanthrachinon zunächst nur eine Nitrogruppe ersetzen, indem Körper von folgender Constitution entstehen:

NR
CO
CO
NO_2

worin NR den Rest einer der oben näher bezeichneten Basen bedeutet. Es kann dann auch die zweite Nitrogruppe ersetzt werden und man erhält Körper von folgendem Typus:

NR
CO
CO
NR

Selbstverständlich kann man an zweiter Stelle statt des gleichen Amins ein anderes verwerthen, also z. B. Dinitroanthrachinon erst mit einem Molecül eines Amins condensiren, das so erhaltene Condensationsproduct isoliren und nun mit einem anderen Amin condensiren. Während ferner durch Condensation von verschiedenen, die negativen Radicale in der gleichen Stellung enthaltenden Di- bez. Polyoxyanthrachinonen mit einem Molecül eines Amins verschiedene Verbindungen erhalten werden, entsteht bei vollständiger Substitution der negativen Radicale durch ein Amin ein und dieselbe Verbindung. So sind z. B. die Condensationsproducte von 1 Mol. Dimethylamin oder Piperidin mit je 1 Mol. Anthrarufin, 1.5-Dinitroanthrachinon und 1.5-Dichloranthrachinon verschieden:

NR NR NR
CO CO CO
CO CO CO
OH NO_2 Cl

die Condensationsproducte mit 2 Mol. dieser Amine sind aber identisch, und zwar:

NR

CO

CO

NR

Die zahlreichen so zu erhaltenden Körper sind mannigfacher Verwendung fähig. Zum Theil sind sie, wie z. B. diejenigen, welche Sulfogruppen enthalten, direct als *Farbstoffe* verwendbar, andererseits lassen sich daraus neue werthvolle Farbstoffe darstellen, welche in Folge der Anwesenheit der tertiären Amingruppen ganz besondere Eigenschaften zeigen. — Beispiel I. 10 k α-Mononitroanthrachinon werden mit 2 hl 10proc. alkoholischer Dimethylaminlösung am Rückflusskühler gekocht, bis alles Nitroanthrachinon in Lösung gegangen ist, was nach etwa 6 bis 10 Stunden der Fall ist. Beim Erkalten der braunrothen Lösung krystallisirt das gebildete Dimethylamidoanthrachinon in annähernd theoretischer Ausbeute und rein in Form von langen Prismen vom Schmelzpunkt 138° aus. — II. 10 k α-Mononitroanthrachinon werden mit 30 k Piperidin auf dem Wasserbade erwärmt, wobei der Nitrokörper rasch mit rother Farbe in Lösung geht. Das Ende der Reaction erkennt man daran, dass eine in verdünnte Salzsäure gegossene Probe eine klare Lösung gibt. Beim Erkalten oder auf Zusatz von Methylalkohol oder Wasser krystallisirt das gebildete α-Piperidoanthrachinon in glänzenden orangerothen Blättchen vom Schmelzpunkt 115° aus. — III. 10 k fein vertheiltes 1.5-Dinitroanthrachinon werden mit 200 k 10proc. alkoholischer Dimethylaminlösung am Rückflusskühler gekocht, bis alles Dinitroanthrachinon in Lösung gegangen ist. Man kocht hierauf noch einige Stunden weiter und lässt dann erkalten, wobei sich das gebildete 1.5-Tetramethyldiamidoanthrachinon in grossen braunen Tafeln mit grünen Oberflächen abscheidet. — IV. 10 k fein vertheiltes 1.8-Dinitroanthrachinon werden mit 200 k 10proc. alkoholischer Dimethylaminlösung unter Rückfluss gekocht, bis ein grosser Theil des Nitrokörpers in Lösung gegangen ist und die Abscheidung dunkler Krystalle in der heissen Flüssigkeit sich bemerkbar macht. Man lässt erkalten und filtrirt. Der Rückstand besteht aus etwas unverändertem 1.8-Dinitroanthrachinon und dem durch bloss einseitige Substitution entstandenen 1.8-Nitrodimethylamidoanthrachinon. Letzteres wird durch Ausziehen mit warmer verdünnter Salzsäure von unverändertem Dinitroanthrachinon getrennt, aus der salzsauren Lösung durch Alkali gefällt und aus Pyridin umkrystallisirt. In der alkoholischen Mutterlauge befinden sich geringe Mengen des zweifach substituirten Derivates, welches bei genügend langer Reactionsdauer als ausschliessliches Product erhalten werden kann. — V. 10 k fein vertheiltes 1.8-Dinitroanthrachinon werden mit 100 k Pyridin und 10 k Diäthylamin so lange

auf 50 bis 70° erwärmt, bis alles 1.8-Dinitroanthrachinon in Lösung gegangen ist. Man versetzt dann mit etwa 50 *l* Methylalkohol und lässt erkalten, wobei das gebildete 1.8-Nitrodiäthylamidoanthrachinon in langen cantharidenglänzenden Nadeln auskrystallisirt. — VI. 10 k fein vertheiltes 1.8-Dinitroanthrachinon werden mit 75 k Pyridin und 7,5 k Piperidin unter Rühren auf 60 bis 70° erwärmt, bis das Dinitroanthrachinon zum grössten Theil in Lösung gegangen ist. Man filtrirt hierauf warm von unverändertem Dinitroanthrachinon ab und versetzt das Filtrat mit etwa dem gleichen Volumen Holzgeist. Beim Erkalten krystallisirt das gebildete 1.8-Nitropiperidoanthrachinon in langen dunkelvioletten Nadeln aus, welche aus Pyridin in dunkeln, stark glänzenden, gleichseitig ausgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkt 154° krystallisiren. — VII. 10 k α-nitroanthrachinonsulfosaures Natron (Ber. deutsch. 15, 1514) werden mit 50 k 20proc. wässeriger Dimethylaminlösung auf dem Wasserbade erwärmt, bis Alles in Lösung gegangen ist. Hierauf gibt man das gleiche Volumen heisses Wasser hinzu und versetzt mit 30proc. Natronlauge, bis eben eine Abscheidung bemerkbar wird. Beim Erkalten krystallisirt das Natronsalz der gebildeten Dimethylamidoanthrachinonsulfosäure in violetten, glänzenden Nadeln aus. Durch Ansäuern der heissen, wässerigen Lösung des Natronsalzes mit Salz- oder Schwefelsäure fällt die freie Sulfosäure in beinahe farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen aus. — VIII. 10 k α-Mononitroanthrachinon werden mit 20 k Piperazin und 80 k Pyridin auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Nitrokörper mit dunkelrother Farbe in Lösung gegangen ist, was nach etwa 3 bis 4 Stunden der Fall ist. Man lässt hierauf erkalten, wobei sich geringe Mengen braunrother, schwerlöslicher Krystalle von sehr schwach basischem Charakter abscheiden, welche vielleicht das Condensationsproduct von 2 Mol. Nitroanthrachinon mit 1 Mol. Piperazin darstellen. Die von diesen Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit wird mit etwa dem gleichen bis doppelten Volumen Holzgeist versetzt, worauf sich bald das Condensationsproduct von 1 Mol. Nitroanthrachinon und 1 Mol. Piperazin in schönen, orangerothen Krystallen abscheidet. Die Verbindung ist in concentrirter Salzsäure leicht und farblos löslich; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung orangegelb. Auch in reinem Wasser ist die Substanz in der Hitze mit orangegelber Farbe löslich. Die Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln sind orangeroth gefärbt. — IX. 10 k α-Monochloranthrachinon werden mit 200 k 10proc. alkoholischer Dimethylaminlösung am Rückflusskühler etwa 12 Stunden lang bez. so lange gekocht, bis alles Monochloranthrachinon verschwunden ist. Beim Erkalten krystallisirt das bereits beschriebene α-Dimethylamidoanthrachinon vom Schmelzpunkt 138° aus. — X. 10 k 1.5-Dibromanthrachinon werden mit 20 k Piperidin auf dem Wasserbade erhitzt, bis keine weitere Veränderung der Lösung mehr wahrzunehmen ist. Man verdünnt hierauf mit Methylalkohol, worauf das bereits beschriebene 1.5-Dipiperidoanthrachinon vom Schmelzpunkt 192° auskrystallisirt. — In analoger Weise wird aus α-Monochloranthrachinon und Piperidin das

schon beschriebene α-Piperidoanthrachinon, aus 1.5-Dichloranthrachinon und Piperidin das 1.5-Dipiperidoanthrachinon erhalten u. s. w. — XI. 10 k 1.4-Dichloranthrachinon werden mit 200 k alkoholischer Dimethylaminlösung unter Rückfluss gekocht, bis das Dichloranthrachinon verschwunden ist. Beim Erkalten krystallisirt 1.4-Chlordimethylamidoanthrachinon in braunrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 168 bis 170° aus. Dieselben lösen sich in Chloroform blutroth, in Eisessig blauroth, in verdünnter Salzsäure fast farblos, in concentrirter Schwefelsäure gelb auf. — XII. 10 k Chinizarin werden mit 300 k alkoholischer Dimethylaminlösung am Rückflusskühler gekocht, bis das Chinizarin verschwunden ist. Man lässt erkalten, filtrirt das abgeschiedene Reactionsproduct ab und behandelt letzteres mit verdünnter Salzsäure. Aus der filtrirten Salzsäure wird durch Verdünnen mit Wasser das gebildete 1.4-Dimethylamidooxyanthrachinon

$N(CH_3)_2$ — CO — CO — OH

in Form von feinen Nadeln ausgefällt. Aus Pyridin krystallisirt die Substanz in braunrothen Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer, welche bei 245° schmelzen. Der Körper löst sich in Chloroform mit blaurother Farbe. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist lebhaft orangeroth, wird auf Zusatz von Borsäure prachtvoll blauroth mit gelber Fluorescenz und zeigt nun ein charakteristisches Absorptionsspectrum. Die Verbindung besitzt sowohl basischen wie auch sauren Charakter. Sie löst sich in concentrirter Salzsäure als salzsaures Salz mit goldgelber Farbe, beim Eingiessen in Wasser erhält man einen violettbraunen krystallinischen Niederschlag der freien Verbindung, welcher sich in Natronlauge als Natronsalz mit violetter Farbe löst. — XIII. 10 k Anthrarufin werden mit 25 k Piperidin und 25 k Wasser auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis kein unverändertes Anthrarufin mehr nachweisbar ist. Beim Eingiessen in Wasser erhält man einen dunkelvioletten krystallinischen Niederschlag, aus welchem das gebildete 1.5-Piperidooxyanthrachinon

$N(C_5H_{10})$ — CO — CO — OH

durch Salzsäure ausgezogen und durch Versetzen der salzsauren Lösung mit Natriumacetat isolirt wird. Diese Verbindung zeigt ebenfalls sauren und basischen Charakter, sie ist löslich in concentrirter Salzsäure mit gelber, in alkoholischer Natronlauge mit violetter Farbe. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb, wird auf Zusatz von Borsäure allmählich intensiv carmoisinroth und zeigt nun ein sehr charakteristisches Spectrum, welches mit dem des Anthrarufinborsäureäthers grosse Aehnlichkeit hat. — Ganz analoge Verbindungen erhält man durch Condensation von Anthrarufin mit 1 Mol. Dimethylamin oder aus Chrysazin durch Condensation mit Dimethylamin oder Piperidin. — XIV. 10 k 1.5-Dichlor-4.8-dinitroanthrachinon werden mit 1 hl einer 10proc. Lösung von Dimethylamin in Pyridin übergossen. Die Reaction beginnt schon sofort in der Kälte, unter starker Selbsterwärmung geht das Dichlordinitroanthrachinon mit rothgelber Farbe rasch in Lösung und nach ganz kurzer Zeit scheidet sich das durch Austausch der beiden Chloratome entstandene 1.5-Tetramethyldiamido-4.8-dinitroanthrachinon

NO_2 $(NCH_3)_2$

CO

CO

$(NCH_3)_2$ NO_2

in Form von braunrothen Krystallen ab. Die Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln mit gelbrother Farbe schwer löslich und kann aus siedendem Pyridin, Nitrobenzol u. s. w. umkrystallisirt werden. Sie löst sich in concentrirter Salzsäure farblos auf. Durch Wasser wird die Substanz, deren basischer Charakter durch die Anwesenheit der beiden Nitrogruppen stark abgeschwächt ist, als ziegelrother krystallinischer Niederschlag ausgefällt. Durch Reduction erhält man das in indifferenten organischen Lösungsmitteln mit intensiv grünblauer Farbe lösliche 1.4.5.8-Tetramethyltetraamidoanthrachinon. — Aehnliche Verbindungen erhält man aus 1.4-Nitrochloranthrachinon und 1.8-Dichlor-4.5-Dinitroanthrachinon, sowie aus den entsprechenden Bromnitroderivaten. — XV. 10 k 1.5-Dichlor-4.8-dinitroanthrachinon werden, wie im vorigen Beispiel beschrieben, mit 150 k einer 10proc. Dimethylaminpyridinlösung übergossen. Nachdem die dort beschriebene erste Reaction beendet ist, bringt man das Reactionsgemisch in einen Autoclaven und erhitzt während etwa 10 Stunden auf 150 bis 160°. Hierbei werden auch die Nitrogruppen ersetzt und man erhält das 1.4.5.8-Octomethyltetraamidoanthrachinon

$$\begin{array}{cc} N(CH_3)_2 & N(CH_3)_2 \\ \multicolumn{2}{c}{C_6H_2 \overset{CO}{\underset{CO}{\rightleftarrows}} C_6H_2} \\ N(CH_3)_2 & (NCH_3)_2. \end{array}$$

Um dieses zu isoliren, wird der nach dem Abdestilliren des Pyridins verbleibende Rückstand mit ganz verdünnter Salzsäure behandelt, wobei die neue Verbindung in Lösung geht und etwa nicht umgewandeltes Dinitrotetramethyldiamidoanthrachinon ungelöst zurückbleibt. Aus der Lösung wird das Octomethyltetraamidoanthrachinon durch Uebersättigen mit Ammoniak als grünblauer Niederschlag, der leicht harzig zusammenbackt, abgeschieden. Der Körper ist ausserordentlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln mit rein grünblauer Farbe. Die Lösung in concentrirter Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure ist roth und wird auf Zusatz von viel Wasser blau. — Statt vom 1.5-Dichlor-4.8-dinitroanthrachinon kann man selbstverständlich auch von dem nach Beispiel XIII isolirten Tetramethyldiamidodinitroanthrachinon ausgehen und in diesem durch weiteres Behandeln mit Dimethylamin in der angegebenen Weise die beiden Nitrogruppen durch den Dimethylaminrest ersetzen. — Analog verhält sich 1.4-Nitrochloranthrachinon, sowie 1.8-Dichlor-4.5-dinitroanthrachinon, sowie die entsprechenden Bromnitroderivate. — XVI. 10 k p-Dinitroanthrarufin werden mit 70 k wässeriger Dimethylaminlösung (30proc.) 6 Stunden lang im Autoclaven auf 150° erhitzt. Das in Wasser unlösliche Reactionsproduct wird abgesaugt und zur Reinigung mit 300 k rauchender Salzsäure zerrieben. Dann werden 15 hl Wasser zugegeben und die blaue Lösung filtrirt. Auf Zusatz von essigsaurem Natron zu dieser Lösung fällt das Condensationsproduct aus. Seiner Reaction nach ist dasselbe durch Austausch der Nitrogruppen gebildetes p-Tetramethyldiamidoanthrarufin

$$\begin{array}{cc} N(CH_3)_2 & OH \\ \multicolumn{2}{c}{C_6H_2 \overset{CO}{\underset{CO}{\rightleftarrows}} C_6H_2} \\ OH & N(CH_3)_2. \end{array}$$

Dasselbe löst sich in Pyridin mit intensiv grünblauer Farbe. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb, wird auf Zusatz von Borsäure allmählich blaugrün und zeigt dann ein sehr charakteristisches Spectrum (einen starken Streifen im Orange, einen schwächeren im Gelbgrün). Die Verbindung ist ausserordentlich viel basischer als das bekannte p-Diamidoanthrarufin. — XVII. 20 k α-Nitroalizarin werden mit

200 k wässeriger Dimethylaminlösung (20proc.) etwa 8 bis 10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die filtrirte Lösung wird hierauf mit Salzsäure neutralisirt und der abgeschiedene Niederschlag aus Anilin umkrystallisirt. Man erhält so reines α-Dimethylamidoalizarin in Form violettbrauner Krystalle, welche in Pyridin mit fuchsinrother, in Natronlauge mit schön blaurother Farbe löslich sind. — XVIII. 10 k 1.4-Nitroamidoanthrachinon werden mit 80 k einer 10proc. alkoholischen Dimethylaminlösung im Autoclaven unter Rühren auf 120° erhitzt. Nach vierstündigem Erhitzen hat sich eine klare Lösung gebildet, die beim Abkühlen ein dunkles Pulver abscheidet. Letzteres wird zur Reinigung in ganz verdünnter Schwefelsäure bei Siedetemperatur gelöst und von harziger Verunreinigung abfiltrirt. Die schwach violett gefärbte saure Lösung wird nun vorsichtig mit Ammoniak oder Soda neutralisirt, wobei das 1-Amido-4-dimethylamidoanthrachinon

NH_2 — CO — CO — $N(CH_3)_2$

sich direct in glänzenden Nädelchen abscheidet. Die Lösung in Chloroform und Eisessig ist violett, in Pyridin violettblau, in concentrirter Salzsäure fast farblos und wird beim Verdünnen mit Wasser blutroth. — XIX. 10 k 1.5-Dinitro-4.8-diamidoanthrachinon werden mit 100 k Piperidin etwa 10 Stunden unter Rühren auf 90 bis 100° erwärmt. Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich glänzende Krystalle des 1.5-Dipiperido-4.8-diamidoanthrachinons

NH_2 NC_5H_{10} — CO — CO — NC_5H_{10} NH_2

ab, die ohne Weiteres rein sind. Durch Verdünnen der Piperidinlösung mit Wasser kann eine weitere Menge Krystalle erhalten werden. — XX. 10 k Dibrom-α-amidoanthrachinon (Pat. 115 048) werden mit 100 k Piperidin auf dem Wasserbade erwärmt, bis die violettblau gewordene Schmelze ihre Farbe nicht mehr ändert. Die erkaltete Schmelze erstarrt zu einem Kuchen, der aus bromwasserstoffsaurem Piperidin und dem krystallisirten Reactionsproduct besteht. Beim Auswaschen des abgesaugten Kuchens mit Wasser erhält man letzteres, Amidopiperidobromanthrachinon, direct rein. Es löst sich in Pyridin und Chloroform

mit violettblauer, in Eisessig mit violetter Farbe, welch letztere durch Wasserzusatz nicht verändert wird. Die Lösung in concentrirter Salzsäure ist orangegelb, wird auf Zusatz von Wasser erst weinfarbig, bei weiterem Zusatz scheidet sich ein dunkelblauer Niederschlag ab. — XXI. Das durch Condensation von 1 Mol. 1.8-Dinitroanthrachinon mit 1 Mol. Piperidin erhaltene 1.8-Nitropiperidoanthrachinon wird mit der zwanzigfachen Menge alkoholischer Dimethylaminlösung am Rückflusskühler gekocht, bis keine weitere Farbenänderung der Lösung mehr zu beobachten ist. Beim Erkalten scheidet sich das 1.8-Dimethylamidopiperidoanthrachinon

NC_5H_{10} $N(CH_3)_2$

CO

CO

in braunrothen Krystallen vom Schmelzpunkt 169° aus, welche in ihren Eigenschaften und Reactionen grosse Aehnlichkeit mit dem 1.8-Tetramethyldiamido- und dem 1.8-Dipiperidoanthrachinon haben. — Die gleiche Verbindung erhält man, indem man in umgekehrter Reihenfolge condensirt, also 1.8-Dinitroanthrachinon zunächst mit 1 Mol. Dimethylamin und dann mit 1 Mol. Piperidin condensirt.

Verfahren zur Darstellung von freie Hydroxylgruppen enthaltenden Guanidinsulfosäuren der Naphtalinreihe der Farbenfabriken vorm. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 129417) besteht darin, dass man freie Hydroxylgruppen enthaltende symmetrische Thioharnstoffsulfosäuren der Naphtalinreihe, in welchen die Hydroxylgruppen weder in Ortho- noch in Peristellung zu dem Thioharnstoffrest stehen, mit Ammoniak, fetten oder aromatischen primären Amidoverbindungen unter Zusatz von Schwefelwasserstoff bindenden Mitteln condensirt. — Beispiel I. Zu einer in der Wärme hergestellten Lösung von 56,4 k Natriumsalz der Thiocarbonyldioxydinaphtylamindisulfosäure (aus β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure) in 3,5 bis 4 hl Wasser werden 9 bis 10 k 20proc. Ammoniak und 50 bis 60 k fein gemahlenes Bleioxyd zugegeben und am Rückflusskühler unter gutem Rühren im Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit färbt sich das Bleioxyd durch Umwandlung in Schwefelblei schwarz. Die Operation wird unterbrochen, wenn in einer filtrirten Probe auf Zusatz einer neuen Menge von Bleioxyd beim Erwärmen keine Schwärzung mehr stattfindet. Es wird vom Schwefelblei abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure versetzt und die Guanidinsulfosäure mit Kochsalz ausgesalzen. Sie ist so für Farbstoffzwecke genügend rein, kann aber noch weiter durch Lösen in Sodalösung und Abscheiden aus dieser Lösung durch Kochsalz gereinigt werden. Sie wird so als graues, in kaltem Wasser ziemlich schwer, leichter in heissem, lösliches Pulver erhalten. Neutrale wie alkalische Lösungen der Säure zeigen keine Fluorescenz. — II. 56,4 k des Natron-

salzes der aus β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure erhaltenen Thiocarbonyldioxydinaphtylamindisulfosäure werden in 3,5 bis 4 hl Wasser warm gelöst, 9 bis 10 k 20proc. Ammoniakflüssigkeit und 50 bis 60 k fein gemahlenes Bleioxyd zugegeben und unter beständigem Rühren am Rückflusskühler im siedenden Wasserbade erhitzt. Sobald die Bildung des Guanidinderivates beendet ist, was daran zu sehen ist, dass eine filtrirte Probe sich auf Zugabe von Bleioxyd beim Erwärmen nicht mehr schwärzt, wird abfiltrirt und die Guanidinsulfosäure aus dem mit Salzsäure versetzten Filtrate ausgesalzen, abfiltrirt und getrocknet. — III. 56,4 k Natriumsalz der aus α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure dargestellten Thiocarbonyldioxydinaphtylamindisulfosäure werden in der Wärme mit 3,5 bis 4 hl Wasser in Lösung gebracht und diese Lösung mit 9 bis 10 k 20proc. Ammoniak und 50 bis 60 k fein gemahlenem Bleioxyd versetzt. Alsdann wird unter gutem Rühren am Rückflusskühler so lange im siedenden Wasserbade erhitzt, bis eine filtrirte Probe auf Zusatz einer neuen Menge Bleioxyd beim Erwärmen keine Schwärzung mehr gibt. Sobald dieser Punkt erreicht ist, wird vom Schwefelblei abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure versetzt und die Guanidinsulfosäure durch Aussalzen abgeschieden, alsdann abfiltrirt und getrocknet. Sie wird so als hellgraues Pulver erhalten, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist, leicht löslich in heissem Wasser. — IV. Zu einer in der Wärme hergestellten wässerigen Lösung von 56,4 k Natriumsalz der aus β_1-Amido-α_3-naphtol-α_4-sulfosäure erhaltenen Thiocarbonyldioxydinaphtylamindisulfosäure werden 9 bis 10 k 20proc. Ammoniak und 50 bis 60 k fein gemahlenes Bleioxyd zugegeben und unter Rühren am Rückflusskühler im siedenden Wasserbade erhitzt. Die Reaction ist beendet, wenn sich beim Erwärmen einer filtrirten Probe mit einer neuen Menge Bleioxyd kein Schwefelblei mehr bildet. Sobald dies der Fall ist, wird vom Schwefelblei abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure versetzt und die Guanidinsulfosäure mit Kochsalz abgeschieden. — V. Eine in der Wärme hergestellte Lösung von 56,4 k Natriumsalz der Thiocarbonyldioxydinaphtylamindisulfosäure (aus β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure) wird mit 15 bis 16 k einer 33proc. wässerigen Aethylaminlösung versetzt, 50 bis 60 k fein gemahlenes Bleioxyd zugegeben und am Rückflusskühler unter Rühren im siedenden Wasserbade erhitzt, bis keine Thioharnstoffsulfosäure mehr nachweisbar ist. Es wird vom Schwefelblei abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und die Aethylguanidinsulfosäure ausgesalzen, filtrirt und getrocknet. Die so erhaltene Substanz ist ein hellgraues Pulver, welches ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser ist. Aus concentrirten wässerigen Lösungen wird die Säure auf Zusatz von Salzsäure in weissen Flocken abgeschieden. Neutrale, sowie alkalische Lösungen der neuen Verbindung zeigen keine Fluorescenz, in saurer Lösung wird kein Nitrit absorbirt. Die Substanz ist in Alkohol auch in der Wärme nur spurenweise löslich, unlöslich in Aether. — VI. 56,4 k Natriumsalz der Thiocarbonyldioxydinaphtylamindisulfosäure aus β_1-

Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure werden in 3,5 bis 4 hl Wasser in der Wärme gelöst, hierauf 9,3 k Anilin und 40 bis 50 k fein gemahlenes Bleioxyd zugegeben und unter gutem Rühren im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach kurzer Zeit beginnt sich das Bleioxyd durch Umwandlung in Schwefelblei zu schwärzen. Die Reaction ist beendet, wenn keine weitere Bildung von Schwefelblei mehr zu beobachten ist. Es wird nun filtrirt, mit Salzsäure angesäuert und aus dem Filtrat die entstandene Phenylguanidinsulfosäure durch Kochsalz ausgesalzen. Sie scheidet sich als schwach gelblich gefärbter krystallinischer Niederschlag ab, der gepresst und getrocknet wird, um direct zur Herstellung von Farbstoffen verwendet zu werden. — Die Phenylguanidinsulfosäure ist ein hellgraues Pulver, löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser. — VII. 56,4 k Natriumsalz der aus β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure hergestellten Thioharnstoffsulfosäure werden in der Wärme in etwa 4 hl Wasser gelöst und unter Zugabe von 9,3 k Anilin und 40 bis 50 k Bleioxyd im siedenden Wasserbade am Rückflusskühler unter gutem Rühren erhitzt. Die weitere Aufarbeitung geschieht in derselben Weise, wie in Beispiel VI für die isomere Phenylguanidinsulfosäure angegeben. — VIII. 56,4 k Natriumsalz der Thioharnstoffsulfosäure aus β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure werden in 3,5 bis 4 hl Wasser in der Wärme gelöst und hierzu eine Lösung von 26,1 k Natronsalz der β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure in etwa 1,5 hl Wasser zugegeben. Es werden dann weiter 40 bis 50 k fein gemahlenes Bleioxyd zugefügt und unter gutem Rühren im siedenden Wasserbade erhitzt, bis eine filtrirte Probe auf Zusatz von frischem Bleioxyd in der Wärme keine Schwärzung mehr gibt. Es wird nun abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure versetzt und die Guanidinsäure mit Kochsalz ausgesalzen, abfiltrirt und getrocknet. Die so erhaltene Säure bildet ein graues, in kaltem wie heissem Wasser sehr leicht lösliches Pulver. Neutrale wie alkalische wässerige Lösungen derselben zeigen keine Fluorescenz. Aus concentrirten wässerigen Lösungen wird die Säure auf Zusatz von viel Salzsäure als grauweisse Flocken abgeschieden. Eine saure Lösung der Säure absorbirt kein Nitrit. Die Substanz ist in Alkohol spurenweise löslich, in Aether unlöslich. — Wird in Beispiel VIII die Thioharnstoffsulfosäure aus der β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure durch eine andere Thioharnstoffsulfosäure, z. B. durch diejenige aus der β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure, oder die β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure durch die β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure, oder die α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure ersetzt, so bleibt das Verfahren im Uebrigen unverändert und es werden die entsprechenden Guanidinsulfosäuren erhalten. — An Stelle der in den angeführten Beispielen angegebenen Amidoverbindungen lassen sich mit gleichem Erfolge beliebige andere primäre aromatische Amine, Amidonaphtole und deren Sulfosäuren u. s. w. verwenden. — Alle diese Guanidinderivate liefern, ebenso wie die Thioharnstoffe, mit Diazoverbindungen Farbstoffe, die Baumwolle direct anfärben und sich durch ihre Echtheit und Klarheit auszeichnen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 129 418) hat sich gezeigt, dass man beim Ersatz der in dem Verfahren des Hauptpat. verwendeten Thioharnstoffsulfosäuren durch die unsymmetrischen Thioharnstoffsulfosäuren des Pat. 123 886 zu Guanidinsulfosäuren der Naphtalinreihe gelangt, die ebenso geeignet sind, sich mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen zu vereinigen, welche Baumwolle direct anfärben und sich durch ihre Echtheit und Klarheit auszeichnen. — Beispiel I. Zu einer in der Wärme hergestellten Lösung von 56,4 k Natriumsalz der aus β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure und β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure erhaltenen unsymmetrischen Thioharnstoffsulfosäure in 3,5 bis 4 hl Wasser werden 9 bis 10 k 20proc. Ammoniak und 50 bis 60 k fein gemahlenes Bleioxyd zugegeben und unter gutem Rühren am Rückflusskühler so lange im siedenden Wasserbade erhitzt, bis eine filtrirte Probe auf Zusatz einer neuen Menge Bleioxyd beim Erwärmen keine Schwärzung mehr gibt. Es wird nun vom Schwefelblei abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure versetzt und die Guanidinsulfosäure durch Zugabe von Kochsalz ausgesalzen. Sie wird abfiltrirt und getrocknet. Die so hergestellte Säure ist ein hellgraues Pulver, löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser. Neutrale wie alkalische Lösungen der Säure zeigen keine Fluorescenz. Die Säure nimmt in saurer Lösung kein Nitrit auf, sie ist schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — II. 56,4 k Natriumsalz der aus β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure und α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure dargestellten unsymmetrischen Thioharnstoffsulfosäure werden in etwa 4 hl Wasser warm gelöst, 9 bis 10 k 20proc. Ammoniakflüssigkeit und 50 bis 60 k fein gemahlenes Bleioxyd zugegeben und unter beständigem Rühren am Rückflusskühler im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit färbt sich das Bleioxyd durch Umwandlung in Schwefelblei schwarz. Sobald auf Zusatz einer neuen Menge Bleioxyd zu einer filtrirten Probe beim Erwärmen keine Schwärzung mehr stattfindet, wird vom Schwefelblei abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure versetzt, die Guanidinsulfosäure ausgesalzen, abfiltrirt und getrocknet. Sie wird so als graues Pulver erhalten. Neutrale wie alkalische wässerige Lösungen der Säure besitzen keine Fluorescenz, aus concentrirter wässeriger Lösung wird die Substanz auf Zusatz von concentrirter Salzsäure in weissen Flocken abgeschieden, saure Lösungen derselben nehmen kein Nitrit auf. — III. 56,4 k Natriumsalz der in Beispiel I verwendeten unsymmetrischen Thioharnstoffsulfosäure werden in der Wärme in etwa 4 hl Wasser gelöst und unter Zugabe von 10,7 k p-Toluidin und 50 bis 60 k fein gemahlenem Bleioxyd im siedendem Wasserbade am Rückflusskühler unter gutem Rühren erhitzt. Die Reaction ist beendet, wenn sich beim Erwärmen einer filtrirten Probe mit einer neuen Menge Bleioxyd kein Schwefelblei mehr bildet. Es wird nunmehr vom Schwefelblei abfiltrirt, mit Salzsäure angesäuert und aus dem Filtrat die p-Tolylguanidinsulfosäure durch Kochsalz ausgesalzen und getrocknet. Sie stellt ein hellgraues Pulver dar, löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser. Auf Zusatz von Salzsäure wird die Säure aus-

gefällt. — IV. Zu einer Lösung von 56,4 k Natriumsalz der unsymmetrischen Thioharnstoffsulfosäure aus β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure und α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure in 3,5 bis 4 hl Wasser wird eine Lösung von 26,1 k Natronsalz der β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure in etwa 1,5 hl Wasser zugegeben. Es werden dann weiter 50 bis 60 k fein gemahlenes Bleioxyd zugefügt und unter gutem Rühren im siedenden Wasserbade erhitzt, bis eine filtrirte Probe auf Zusatz von frischem Bleioxyd in der Wärme keine Schwärzung mehr gibt. Es wird nun abfiltrirt, aus dem mit Salzsäure versetzten Filtrat die Guanidinsulfosäure mit Kochsalz ausgesalzen, abfiltrirt und getrocknet. Die so erhaltene Säure stellt ein graues, in kaltem wie heissem Wasser sehr leicht lösliches Pulver dar. Neutrale wie alkalische wässerige Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Aus concentrirten wässerigen Lösungen wird die Substanz auf Zusatz von viel Salzsäure in Form weisser Flocken abgeschieden.

Zur Herstellung von Pyrazolonsulfosäure werden von denselben Farbenfabriken vorm. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 131 537) 25,4 k Hydrazinnaphtolsulfosäure (aus β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure in üblicher Weise dargestellt) mit der zur Bildung des Natronsalzes erforderlichen Menge Soda und 30 *l* Wasser in der Wärme gelöst, 20 k 30proc. Essigsäure zugegeben und 13 k Acetessigester unter gutem Rühren zufliessen gelassen. Sobald der Acetessigester in Lösung gegangen ist, wird auf etwa 80° angewärmt und Salzsäure im Ueberschuss zugegeben. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Pyrazolonsulfosäure schon in der Wärme in körnigen Krystallen aus. Sie wird abfiltrirt, mit wenig Wasser nachgewaschen und getrocknet. — In ganz analoger Weise werden die anderen Pyrazolonsulfosäuren erhalten, wenn man die in obigem Beispiel verwandte, aus β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure dargestellte Hydrazinsulfosäure durch andere Hydrazinsulfosäuren, z. B. durch die aus β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure oder aus α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure gewonnene Hydrazinsulfosäure und den Acetessigester durch analog wirkende Ketonverbindungen, z. B. den Oxalessigester ersetzt. — II. 25,4 k der aus α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure erhältlichen Hydrazinnaphtolsulfosäure werden mit der erforderlichen Menge Sodalösung in das Natronsalz übergeführt und zu der erhaltenen Lösung 20 k 30proc. Essigsäure in der Wärme zugegeben. Es werden alsdann 13 k Acetessigester unter beständigem Rühren zufliessen gelassen, auf etwa 80° erwärmt und Salzsäure im Ueberschuss zugefügt. Die Pyrazolonsulfosäure scheidet sich alsbald als krystallinisches Pulver ab. Dasselbe wird abfiltrirt, etwas mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. — Die so erhaltene Säure stellt ein schwach röthlich gefärbtes krystallinisches Pulver dar. Dasselbe ist in kaltem Wasser unlöslich, schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. In Alkalien ist die Säure leicht löslich unter Bildung der entsprechenden Alkalisalze. Aus den Lösungen dieser Salze wird sie durch Essigsäure nicht abgeschieden, durch Mineralsäuren fällt

sie als körnig krystallinisches Pulver aus. Sie liefert mit salpetriger Säure eine gelbe Nitrosoverbindung. — III. In eine aus 25,4 k Hydrazinsulfosäure (aus β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure erhalten) unter Zugabe der berechneten Menge Soda hergestellte, etwa 250 *l* betragende Lösung werden 19 k Oxalessigester unter stetem Umrühren eingetragen. Sobald Lösung eingetreten ist, wird mit Essigsäure angesäuert und bei Wasserbadtemperatur 1 bis 2 Stunden erwärmt. Es werden alsdann 5 hl 20proc. Salzsäure zugegeben und noch weiter 2 bis 3 Stunden im Wasserbade erwärmt. Die Pyrazolonsulfocarbonsäure scheidet sich allmählich als gelbliches, sandiges Pulver aus, welches abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Mit salpetriger Säure wird in saurer Lösung eine leicht lösliche, gelbe Nitrosoverbindung erhalten. — IV. Zu einer aus 25,4 k Hydrazinsulfosäure (aus β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure hergestellt) erhaltenen Lösung des Natronsalzes dieser Säure wird eine mit Salzsäure augesäuerte Lösung von 13,1 k dioxyweinsaurem Natron zugegeben und einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Es wird sodann noch weitere Salzsäure im Ueberschuss zugegeben und mit Kochsalz ausgesalzen. Die neue Verbindung scheidet sich als gelbbraun gefärbtes körniges Pulver aus. Dasselbe wird abfiltrirt und getrocknet. — Die so erhaltene Naphtotartrazinsäure stellt ein braunes Pulver dar, das in Wasser leicht mit rothstichig-gelber Farbe löslich ist, die durch Zusatz von Mineralsäure nach Orange umschlägt. In Alkohol und Aether ist die neue Verbindung unlöslich. Mit salpetriger Säure tritt in saurer Lösung keine Veränderung ein. Mit Diazoverbindungen liefert die Säure intensiv gefärbte Farbstoffe, z. B. wird mit Diazobenzolchlorid in sodaalkalischer Lösung ein scharlachrother Farbstoff erhalten. — Wird in diesem Beispiel die aus β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure hergestellte Hydrazinsulfosäure durch andere Hydrazinsulfosäuren, z. B. durch diejenige aus β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure ersetzt, so verläuft die Reaction in genau derselben Weise und es werden Verbindungen von ganz ähnlichen Eigenschaften erhalten. — Die neuen Substanzen sollen zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden.

Die Darstellung von Benzylphtalimiden geschieht nach J. Tscherniac (D. R. P. Nr. 134 979) durch Condensalion von Oxymethylphtalimid mit aromatischen Verbindungen bei Gegenwart von Schwefelsäure. In eine eiskalte Lösung von 137 Th. o-Nitrotoluol in 650 Th. Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. trägt man rasch 177 Th. fein gepulverten trockenen Oxymethylphtalimids ein. Durch Schütteln und gehörige Vertheilung sorgt man für vollständige Lösung. Man lässt stehen, bis die Lösung wieder erstarrt ist, wozu bei 15° gewöhnlich 2 bis 3 Tage nöthig sind, trägt die Masse unter Kühlung in Wasser oder besser Alkohol ein und krystallisirt aus viel Alkohol um. Man erhält so das Nitrotolylmethylphtalimid in kleinen derben Krystallen vom Schmelzpunkt 155 bis 156°. Die Ausbeute beträgt 95 Proc. der berechneten. — Zur Darstellung der Benzylaminbase aus der Phtalyl-

verbindung kann man das Condensationsgemisch direct mit Wasser (etwa 40 Th.) versetzen und 24 Stunden auf 120° erhitzen. Nach dem Erkalten giesst man in 1500 Th. Wasser, lässt erkalten, filtrirt von der ausgeschiedenen Phtalsäure ab, versetzt mit überschüssigem Ammoniak und äthert aus. Aus dem ätherischen Extract erhält man die ziemlich reine Base in einer Ausbeute von 80 bis 85 Proc. der Theorie. Zur Reinigung destillirt man im Vacuum, wobei die Base unter 12 mm Druck bei 169 bis 170° als hellgelbes Oel übergeht, welches bei niedriger Temperatur erstarrt. Sie besitzt die Constitution eines 6-Nitro-m-tolylmethylamins:

$$C_6H_3\begin{cases} CH_3 & 1. \quad (1) \\ NO_2 & 2. \quad (6) \\ CH_2NH_2 & 5. \quad (3). \end{cases}$$

In analoger Weise wurden gewonnen das bekannte Benzyl- und m-Nitrobenzylphtalimid, sowie aus m-Nitrotoluol, p-Nitrotoluol, o-Nitroanisol, Dimethylanilin die bis jetzt unbekannten Benzylphtalimidderivate, welche bei 196 bis 197°, 175 bis 176°, 160 bis 161° bez. 104 bis 105° schmelzen. — Das Dimethylaminbenzylphtalimid lässt sich durch concentrirte Salzsäure bei 180° glatt spalten in Phtalsäure und Dimethylaminbenzylamin, eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige, nicht ohne Zersetzung destillirbare Base. Das Chlorhydrat, aus der ätherischen Lösung der Base durch gasförmige Salzsäure gefällt, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, farblosen Nädelchen, welche bei 212° unter Zersetzung schmelzen und die Zusammensetzung

$$C_6H_4<\begin{matrix} N(CH_3)_2HCl \\ CH_2 . NH_2 . HCl \end{matrix}$$

besitzen. Ebenso wurden erhalten Benzylphtalimidsulfosäure und Benzylaminsulfosäure. — Als Beispiel für die Anwendbarkeit von Phenolen kann das gewöhnliche Phenol gegeben werden: Man löst 94 Th. Phenol in einem abgekühlten Gemisch von 650 Th. Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. und 130 Th. Wasser, setzt 177 Th. Oxymethylphtalimid hinzu und verfährt wie beim o-Nitrotoluol. Nach dem Erstarren wird die Masse in Wasser gebracht, filtrirt, gewaschen und getrocknet. Man erhält etwa 235 Th. Condensationsproduct, welches man durch Auskochen mit Alkohol und Lösen des Rückstandes in siedendem Nitrobenzol trennen kann, in ein bei 295° schmelzendes Oxyxylylendiphtalimid (aus Nitrobenzol) und ein bei 205° schmelzendes Oxybenzylphtalimid (aus Alkohol), während ein isomeres, gegen 150° schmelzendes Oxybenzylphtalimid in der alkoholischen Mutterlauge zurückbleibt. Alle diese Verbindungen, sowie die folgende aus p-Nitrophenol, zeigen durch ihre leichte Löslichkeit in kalten wässerigen Alkalien, dass die Hydroxylgruppe intact geblieben ist, und dass demnach echte Benzylphtalimide vorliegen. — Wendet man p-Nitrophenol an und arbeitet genau, wie für o-Nitrotoluol angegeben wurde, so erhält man ein einheitliches Product, welches durch Alkohol gefällt und aus Eisessig um-

krystallisirt bei 233 bis 234° schmilzt. Durch concentrirte Salzsäure bei 180° wird es gespalten in Phtalsäure und die Base

$$C_6H_3(OH)(NO_2).CH_2NH_2,$$

welche durch Ammoniak gefällt werden kann; sie lässt sich aus verdünntem, heissem Ammoniak umkrystallisiren, wobei sie sich in gelben, goldglänzenden, flachen Nädelchen ausscheidet, welche bei 253° unter Zersetzung schmelzen. — Auch mit Azobenzol und Anilin wurden verschiedene Condensationsproducte erhalten, obwohl nicht im reinen Zustande. Indessen wurde beim Anilin festgestellt, dass die Producte von dem bereits bekannten Methylendiaminderivat verschieden sind.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 134 980) verwendet man den Diphtalimiddimethyläther. Man löst 94 Th. Phenol in einem abgekühlten Gemisch von 650 Th. Schwefelsäure (1,84 spec. Gew.) und 130 Th. Wasser, setzt 168 Th. Diphtalimid-dimethyläther hinzu, rührt kräftig, lässt dann einige Zeit stehen, bis die Masse fest geworden und trägt unter Kühlung in Wasser ein. Aus dem abfiltrirten getrockneten Condensationsproduct gewinnt man durch Auskochen mit Alkohol und Umlösen des Rückstandes aus siedendem Nitrobenzol ein bei 295° schmelzendes Oxyxylylendiphtalimid:

$$C_6H_3(OH)\left(CH_2.N{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4\right)_2.$$

Im Alkohol finden sich zwei Oxybenzylphtalimide

$$C_6H_4(OH)\left(CH_2.N{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4\right),$$

eines schwerer löslich bei 205° schmelzend und ein leichter lösliches gegen 150° schmelzend. Durch Condensation des Diphtalimid-dimethyläthers mit p-Nitrophenol erhält man ein einheitliches Condensationsproduct, das aus Alkohol und Eisessig krystallisirt bei 233 bis 234° schmilzt. — Diphtalimid-dimethyläther mit o-Nitrotoluol condensirt liefert Nitrotolylmethylphtalimid, das bei 155 bis 156° schmilzt.

Verfahren zur Darstellung mono- und dichlorirter Dinitronaphtaline von F. Pollak (D. R. P. Nr. 134 306) besteht darin, dass Chlor bei Gegenwart oder Abwesenheit eines Ueberträgers auf 1, 5- oder 1, 8-Dinitronaphtalin oder ein Gemisch dieser Verbindungen zur Einwirkung gebracht wird. — Es werden z. B. 50 k trockenes 1, 8-Dinitronaphtalin mit 4 bis 5 k Eisenspänen vermengt, auf Schmelztemperatur erhitzt und unter Rühren ein starker Chlorstrom durchgeleitet. Man hält die Temperatur möglichst niedrig und kann mit derselben schliesslich bis auf 80° herabgehen; doch muss die Masse stets dünnflüssig bleiben. Sobald die Zunahme etwa 8,2 k beträgt, wird abgestellt, in Benzol gelöst und von harzigen Beimengungen und unverändertem Eisen durch Filtration getrennt. Das Filtrat enthält nun die zwei oben beschriebenen isomeren Monochlor-1,8-dinitronaphtaline. Zu ihrer Isolirung und Reinigung wird das Benzol abdestillirt, der Rückstand mit 80- bis 90proc. Essigsäure heiss aufgenommen und filtrirt, wobei noch geringe Mengen kohliger Schmieren zurückbleiben.

Beim Erkalten scheidet sich zuerst grösstentheils das schwerlösliche Isomere ab. Bei längerem Stehen krystallisirt das leicht lösliche Product aus. — Wird das erhaltene Rohproduct so lange weiterchlorirt, bis die gesammte Gewichtszunahme etwa 18 k beträgt, so entsteht ein Gemisch der beiden Dichlordinitronaphtaline, die gleichfalls mittels 80- bis 100proc. Essigsäure getrennt werden können.

Verfahren zur Darstellung von Naphtacenchinonderivaten von C. Deichler und C. Weizmann (D. R. P. Nr. 134985) besteht darin, dass man Phtalsäure oder Phtalsäureanhydrid unter Einwirkung von concentrirter oder rauchender Schwefelsäure mit α-Naphtol bez. α-Naphtolsulfosäuren bei Gegenwart oder Abwesenheit von Borsäure condensirt und die dabei entstandene α-Oxynaphtoylbenzoësäure bez. deren Sulfosäuren nach erfolgter Isolirung oder ohne diese mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure mit oder ohne Borsäure auf Temperaturen von 100 bis 250° erhitzt. 10 k α-Naphtol, 10 k Phtalsäureanhydrid und 10 k krystallisirte Borsäure werden mit 60 k Schwefelsäure von 90 Proc. H_2SO_4-Gehalt während etwa 2 Stunden auf 120 bis 125° erhitzt. Man giesst hierauf die Schmelze in Wasser, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn fast neutral und behandelt ihn mit verdünnter Natronlauge. Hierbei geht die Oxynaphtoylbenzoësäure mit gelber Farbe in Lösung, während etwa schon gebildetes Oxynaphtacenchinon als schwer lösliches Natronsalz ungelöst zurückbleibt. Aus der filtrirten alkalischen Lösung wird die Oxynaphtoylbenzoësäure durch eine Säure ausgefällt und aus Benzol oder einem Gemisch von Benzol und Ligroïn umkrystallisirt. Man erhält so kleine gelbliche Krystalle, welche in Aceton, Alkohol, Eisessig ausserordentlich leicht löslich, schwerer löslich in Ligroïn sind. In Alkalien ist die Verbindung mit intensiv citronengelber Farbe löslich. — 10 k α-Naphtol, 10 k Phtalsäureanhydrid und 10 k krystallisirte Borsäure werden mit 100 k Oleum von 25 Proc. SO_3-Gehalt 1 bis 2 Stunden auf 160° erhitzt. Man giesst dann die erkaltete Schmelze in Wasser und salzt aus der erhaltenen rothgelben Lösung die Oxynaphtacenchinonsulfosäure durch Kochsalz aus. Durch Umkrystallisiren erhält man dieselbe rein in Form von orangegelben Blättchen, die sich in Wasser mit gelber Farbe lösen, welche auf Zusatz von Ammoniak oder wenig Natronlauge in blauroth umschlägt. Ein Ueberschuss von Natronlauge bewirkt einen rothbraunen Niederschlag des schwerlöslichen Natronsalzes. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist kirschroth, wird auf Zusatz von Borsäure lebhaft gelbroth mit gelber Fluorescenz und zeigt ein nur schwaches Spectrum. Ungebeizte Wolle wird in gelben, chromirte Wolle in ziegelrothen Nüancen angefärbt.

Verfahren zur Darstellung von Mononitrodihydrophenanthren von J. Schmidt (D. R. P. Nr. 129 990) besteht darin, dass man Phenanthren bei Abwesenheit von Lösungsmitteln mit flüssiger, salpetriger Säure zusammenbringt. Das Mononitrodihydrophenanthren soll als Ausgangsmaterial für die Gewinnung anderer Phenanthrenderivate dienen.

Zur Reinigung von Rohanthrachinon wird nach Sadler & Cp. und A. Driedger (D. R. P. Nr. 137 495) das Rohanthrachinon aus heissem Nitrobenzol oder Anilin oder deren Homologen umkrystallisirt. 1000 k Rohanthrachinon von 92 bis 94 Proc. Anthrachinon werden mit 3000 k Anilinöl im Rührkessel bei Siedehitze gelöst. Beim Erkalten fällt das reine Chinon in Gestalt hellgelber Krystallnadeln aus. Diese werden abgenutscht und zuerst mit 250 k Anilinöl, das zur Mutterlauge geht, ausgewaschen, dann nochmals mit 750 k Anilinöl. Letztere Waschlauge wird, um grössere Verluste an Chinon zu vermeiden, für die nächste Operation an Stelle reinen Anilinöls verwendet.

Neue Arzneimittel.

Erzeugung von Formaldehyddämpfen. Nach H. Dussaix (D. R. P. Nr. 128 593) wird das Ausströmungsventil der unter Druck austretenden Dämpfe durch ein elastisches Diaphragma, welches einen weit grösseren Querschnitt besitzt als der Querschnitt des Kanales des Ausströmungsventils beträgt, derartig automatisch beeinflusst, dass die entweichenden Formaldehyddämpfe in keiner Weise gedrosselt noch theilweise condensirt werden.

Zum Sterilisiren von krystallinischem Jodoformpulver wird nach L. Freund (D. R. P. Nr. 133 573) Jodoform unter Wasser bei vollständigem Luftabschluss und unter Druck auf 100 bis 115° erhitzt und nach dem Sterilisiren getrocknet. Der hierzu erforderliche Apparat besteht aus einer das Jodoform enthaltenden Röhre, welche an beiden Enden durch luft- und wasserdurchlässige, aber keimundurchlässige Pfropfen und beim Sterilisiren durch Gummischeiben an beiden Enden luftdicht abgeschlossen ist. In diesem Apparate ist event. ein zur Aufnahme des Jodoforms dienendes Battistdiaphragma angebracht.

Zur Herstellung dialkylirter Amide der Isovaleriansäure und der α-Bromisovaleriansäure behandelt A. Liebrecht (D. R. P. Nr. 129 967) Isovaleriansäure (oder officinelle Baldriansäure) oder deren Derivate, nämlich das Anhydrid, Säurechlorid, Amid und Ester, oder α-Bromisovalerylbromid mit secundären aliphatischen Aminen. 1 Mol. Isovaleriansäurechlorid wird in eine gut gekühlte Lösung von etwas mehr als 2 Mol. Dimethylamin in Aether getropft, wobei Reaction eintritt. Das Reactionsproduct wird zur Entfernung von salzsaurem Dimethylamin und überschüssigem Dimethylamin mit wenig Wasser gewaschen, dann wird die ätherische Lösung getrocknet und destillirt. Nach Abdestilliren des Aethers geht das Isovalerdimethylamid bei 188 bis 192° als eine in Wasser, Aether, Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit über. — Isovaleriansaures Diäthylamin wird 6 Stunden im Autoclaven bei 230° erhitzt, das entstandene Product in Aether gelöst und mit Sodalösung zur Entfernung der unveränderten Valeriansäure geschüttelt. Dann wird die ätherische Lösung getrocknet, der Aether verdunstet und schliesslich das Ganze der Destillation unterworfen.

Hierbei geht das Isovalerdiäthylamid als eine bei 210 bis 212° destillirende Flüssigkeit über. Das Product riecht pfeffermünzartig und ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich. — 1 Mol. Isovaleriansäureanhydrid und 2 Mol. Diisoamylamin werden 8 Stunden im Autoclaven auf 180° erhitzt und das Reactionsproduct wie im vorigen Beispiel verarbeitet. Isovalerdiisoamylamid ist eine bei 270 bis 275° siedende Flüssigkeit von schwachem Geruch. Es ist in Aether und Alkohol leicht löslich, in Wasser wenig löslich.

Zur Darstellung von Methylencitronensäure lässt die Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering (D. R. P. Nr. 129 255) gewöhnlichen oder polymeren Formaldehyd auf Citronensäure mit oder ohne Condensationsmittel einwirken. 21 k Citronensäure werden mit 4 k Paraformaldehyd auf 140 bis 160° so lange erhitzt, bis die anfangs entstehende klare Lösung sich zu trüben beginnt und Krystalle ausscheidet. Man lässt das Reactionsproduct dann allmählich bis auf etwa 100° abkühlen, löst es in 25 bis 30 k Wasser und filtrirt. Die in der Kälte abgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt, gewaschen und getrocknet. — Man kann, wenn auch weniger vortheilhaft, so verfahren, dass man auf Citronensäure in Gegenwart eines Condensationsmittels, wie z. B. Salzsäure oder Schwefelsäure, Formaldehydlösung einwirken lässt. — Die Methylencitronensäure schmilzt bei 208°, ist ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Es kommt ihr folgende Constitution zu:

$$\begin{array}{l} CH_2 - COOH \\ | \\ CO{<}\begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix}{>}O \\ | \\ CH_2 - COOH. \end{array}$$

Aus der Methylencitronensäure lassen sich therapeutisch werthvolle Salze darstellen, wie z. B. das Silbersalz, Quecksilbersalz, Magnesiumsalz, Hexamethylentetraminsalz. Das letztere ist leicht löslich in Wasser im Gegensatz zur Methylencitronensäure.

Zur Darstellung von Dimethylentartrat lässt dieselbe Fabrik Schering (D. R. P. Nr. 130 346) gewöhnlichen oder polymeren Formaldehyd auf Weinsäure unter Anwendung eines von Salzsäure verschiedenen Condensationsmittels einwirken. 7 k Weinsäure werden mit 3 k polymerem Formaldehyd (Paraformaldehyd, Trioxymethylen) auf 140 bis 150° so lange erhitzt, bis eine klare Lösung entsteht. Das Reactionsproduct wird bei etwa 60° mit 15 k Schwefelsäure versetzt. Da hierbei Erwärmung eintritt, so ist es, um eine etwaige eintretende Verkohlung der Masse zu vermeiden, geboten, eine Temperatur von 80° nicht zu überschreiten. Der völlig erkaltete Sirup wird alsdann unter Abkühlung mit Eis versetzt, worauf sich die Verbindung abscheidet, die abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wird. — An Stelle von polymeren Formaldehyd kann man auch 40proc. Formaldehyd benutzen. Man löst die Weinsäure in der Formaldehydlösung und setzt alsdann so

viel Schwefelsäure zu, dass auch das in der Formaldehydlösung enthaltene Wasser gebunden wird. Man verfährt dann weiter, wie in vorstehendem Beispiel angegeben. — An Stelle von Schwefelsäure kann man auch andere geeignete Condensationsmittel, wie z. B. Phosphorpentoxyd, anwenden. — Das Dimethylentartrat bildet feine Nadeln, die bei 120° glatt und ohne Zersetzung schmelzen. Die Verbindung siedet unzersetzt bei 296°.

Die Darstellung von chinasaurem Hexamethylentetramin geschieht nach Angabe derselben Fabrik Schering (D. R. P. Nr. 127 746) durch Zusammenbringen molecularer Mengen von Hexamethylentetramin und Chinasäure in gelöster Form und Verdunsten des Lösungsmittels. Man löst moleculare Mengen von Chinasäure und Hexamethylentetramin in Alkohol und verdunstet nach dem Filtriren den Alkohol im Vacuum. Das chinasaure Hexamethylentetramin scheidet sich zuerst als ein zäher Sirup aus, der beim Reiben mit einem Glasstab in kurzer Zeit in schöne Krystalle übergeht. Die im Vacuum getrockneten Krystalle sintern bei 105° und schmelzen schlecht zwischen 118 bis 125°. Das Salz krystallisirt mit Krystallwasser, welches es im Vacuum verliert und an der Luft wieder aufnimmt. Das Salz enthält etwa 58 Proc. Chinasäure und 42 Proc. Hexamethylentetramin, ist unlöslich in Aether und Chloroform, ziemlich löslich in Alkohol und spielend leicht in Wasser, viel leichter als die Componenten für sich. — Durch Combination von Hexamethylentetramin und Chinasäure wird eine Verbindung von hohem therapeutischen Werth erhalten. Es hat sich nämlich gezeigt, dass bei Darreichung von chinasaurem Hexamethylentetramin in den Harnwegen eine stärkere Abspaltung von Formaldehyd auftritt als bei Darreichung von Hexamethylentetramin allein.

Glycolsäurementhylester. Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 136 411) haben gefunden, dass der Glycolsäurementhylester der Formel

$$CH_2<^{OH}_{COOC_{10}H_{19}}$$

werthvolle therapeutische Eigenschaften besitzt. Dieser neue Ester ist geschmacklos, übt keine Reizwirkung mehr aus, weist aber die wichtigen und therapeutisch werthvollen Wirkungen des Menthols noch vollständig auf. Beispiel I. 7,6 k Glycolsäure werden mit 15,6 k Menthol 6 Stunden auf 175° erhitzt. Das Reactionsproduct wird darauf durch Destillation im Vacuum und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Ligroïn und schliesslich aus Alkohol gereinigt. Der Glycolsäurementhylester krystallisirt in gut ausgebildeten, weissen, glänzenden Nadeln. Der Ester ist geruchlos; in Wasser löst er sich nur wenig, leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln. Durch Alkalien und Alkalicarbonate wird er leicht verseift. Der Schmelzpunkt liegt bei 87°. — II. 7,6 k Glycolsäure und 15,6 k Menthol werden gemischt und auf 90° erwärmt. In die so erwärmte Masse wird 8 Stunden lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Aus dem Reactionsproduct gewinnt man in der im Beispiel I

beschriebenen Weise den Ester in guter Ausbeute. — III. 13,4 k Glycolsäureanhydrid und 15,6 k Menthol werden 6 Stunden lang auf eine Temperatur von 180 bis 200° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt in der im Beispiel I angegebenen Weise. — IV. 11,6 k Glycolid ($CH_2 < {CO.O \atop O.CO} > CH_2$) werden mit 31,2 k Menthol 8 Stunden im Autoclaven auf 200° erhitzt. Das Product wird, wie im Beispiel I beschrieben, verarbeitet. — V. 5,8 k Polyglycolid und 15,6 k Menthol werden 8 bis 10 Stunden lang auf 200° erhitzt und die Masse in der im Beispiel I angegebenen Weise gereinigt. — VI. 10,4 k Glycolsäureäthylester werden mit 17 k Menthol 4 Stunden lang am Rückflusskühler auf 215° erhitzt. Dann wird das Product durch Destillation im Vacuum vom Aethylalkohol und dem Ueberschuss des Menthols befreit und weiter, wie im Beispiel I beschrieben, aufgearbeitet.

Zur Darstellung der Alkyloxymethylester der Salicylsäure lassen dieselben Farbenfabriken vorm. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 137 585) auf die Salze der Salicylsäure die Halogenmethylalkyläther einwirken. Bekanntlich wird der Methylester der Salicylsäure (das Gaultheriaöl) der folgenden Formel:

$$C_6H_4 \begin{matrix} /OH \\ \diagdown CO.OCH_3 \end{matrix}$$

vielfach als Mittel gegen rheumatische Erkrankungen verwendet. Seiner allgemeineren Anwendung steht jedoch der für viele Patienten unerträgliche Geruch im Wege. Es wurde nun gefunden, dass die Alkyloxymethylester der Salicylsäure der folgenden Formel:

$$C_6H_4 \begin{matrix} /OH \\ \diagdown CO.O.CH_2.OR, \end{matrix}$$

in denen also ein Wasserstoffatom der im Gaultheriaöl enthaltenen Methylgruppe durch den Alkyloxylrest ersetzt ist, nahezu geruchlos sind, dabei aber die werthvollen Eigenschaften des Gaultheriaöls unverändert aufweisen und sich ausserdem vor diesem vortheilhaft noch durch eine erhöhte Reactionsfähigkeit auszeichnen. Diese Producte stellen daher hervorragende Rheumatica dar. — Zur Darstellung der neuen Körper verfährt man in der Weise, dass man auf die Salze der Salicylsäure die Halogenmethylalkyläther der folgenden allgemeinen Formel:

$$X - CH_2 - OR$$

(worin X ein Halogenatom, R einen Alkylrest bedeutet) einwirken lässt. — Es werden z. B. 1600 Th. trockenes salicylsaures Natron in 5000 Th. Benzol suspendirt und zu der Mischung nach und nach eine Mischung von 805 Th. Monochlordimethyläther mit 800 Th. Benzol zugefügt, wobei man dafür Sorge trägt, dass die Temperatur 40° nicht wesentlich übersteigt. Es wird dann weiter bis zur Beendigung der Reaction gerührt und das Reactionsgemisch darauf mit sehr verdünnter Sodalösung zur Entfernung des gebildeten Chlornatriums und etwa vorhandener kleiner Mengen Salicylsäure gewaschen. Die Benzollösung wird darauf über Chlorcalcium getrocknet, das Benzol abdestillirt und der Rückstand

im Vacuum destillirt. Das so erhaltene ω-Methyloxymethylsalicylat bildet eine fast farb- und geruchlose ölige Flüssigkeit, die bei 32 mm Druck bei 153° siedet. Erhitzt man den Ester bei gewöhnlichem Druck, so spaltet sich Formaldehyd ab. Bei Behandlung mit verdünnten Säuren tritt hydrolytische Spaltung in Salicylsäure, Formaldehyd und Methylalkohol ein. — In analoger Weise verfährt man zur Darstellung der anderen Alkyloxymethylester, von denen beispielsweise der Aethylester bei 43 mm Druck bei 168 bis 169° siedet und sich im Uebrigen dem Methylester analog verhält.

Zur Herstellung von Salicylid erhitzen Hoffmann-La Roche & Cp. (D. R. P. Nr. 134 234) Acetsalicylsäure 5 bis 6 Stunden lang auf 200 bis 210°, kochen das Reactionsproduct mit Wasser aus, lösen es sodann in Aceton oder ähnlich wirkenden Lösungsmitteln und fällen mit Wasser. — 10 k Acetsalicylsäure werden in einem offenen Gefässe langsam auf 200 bis 210° erhitzt und auf dieser Temperatur 5 bis 6 Stunden erhalten. Man lässt erkalten und kocht das erhaltene, vorher zerkleinerte Rohsalicylid (6,3 bis 6,5 k an Gewicht betragend) mit der 4- bis 6fachen Menge Wasser 2 bis 3mal aus. Das stets wieder rasch erhärtende Product wird hierauf in der 4- bis 5fachen Menge Aceton gelöst und die klare Lösung in die 20 bis 30fache Menge Wasser gegossen. Hierbei fällt das Salicylid in weissen käsigen Flocken aus, welche getrocknet werden.

Verfahren zur Herstellung von Brenzcatechinmonomethylsulfosäure bez. Brenzcatechinmonoäthylsulfosäure von Hoffmann La-Roche & Cp. (D. R. P. Nr. 132 607) besteht darin, dass man die durch Behandlung von Veratrol bez. Brenzcatechindiäthyläther mit rauchender Schwefelsäure bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur erhaltenen Sulfosäuren mit Aetzalkalien unter Druck im Autoclaven erhitzt. 10 k veratrolsulfosaures Natrium werden mit 11 k 30proc. Natronlauge 3 bis 4 Stunden im Autoclaven auf 180 bis 200° erhitzt, uach welcher Zeit die Abspaltung als beendet zu betrachten ist. Zur Abscheidung der Guajacolsulfosäure wird der Autoclaveninhalt in 15 k Wasser gelöst und mit Salzsäure schwach angesäuert, wodurch die Guajacolsulfosäure (bez. deren Natriumsalz) beim Erkalten krystallinisch ausfällt. — 10 k veratrol- bez. brenzcatechindiäthylsulfosaures Kalium werden in 11 k 20proc. Kalilauge 3 bis 4 Stunden auf 180 bis 200° unter Druck im Autoclaven erhitzt.

Zur Darstellung eines Agaricinsäure-di-p-phenetidids werden nach J. D. Riedel (D. R. P. Nr. 130 073) 2 bis $2^1/_2$ Moleculargewichtstheile p-Phenetidin mit 1 Mol. Agaricinsäure im offenen Gefässe oder unter Druck auf 140 bis 160° erhitzt. Zur Darstellung werden 3,3 Th. Agaricinsäure mit 3 bis 3,4 Th. p-Phenetidin innig vermischt und unter Rühren auf 140 bis 160° am besten in einem indifferenten Gasstrome erhitzt, bis die sich unter Wasserabspaltung vollziehende Reaction beendet ist, was nach 1 bis 2 Stunden der Fall ist. Zur Trennung des Agaricinsäurediphenetidids von den nebenbei entstehenden

Producten wird die bräunlich gelbe, beim Erstarren entstehende Schmelze mit einer zur Lösung gerade hinreichenden Menge heisser hochprocentiger Essigsäure behandelt. Beim Erkalten krystallisirt das in kalter Essigsäure wenig lösliche Agaricinsäurediphenitidid aus, während die Nebenproducte in Lösung bleiben. Durch Krystallisation aus Alkohol oder Benzol oder aus einem Gemisch von Benzol und Benzin wird das Diphenitidid vollständig gereinigt und als ein farbloses, geruch- und geschmackloses, aus kleinen Nädelchen bestehendes Krystallpulver erhalten, welches scharf bei 150 bis 151° schmilzt. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien; Aceton, Chloroform und Essigester lösen sie schon in der Kälte leicht, Alkohol, Benzol und Eisessig leicht nur in der Wärme, bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig. Aether und Benzin nehmen auch in der Wärme nur wenig von der Verbindung auf. Der Analyse zufolge ist der neue Körper durch Vereinigung von 1 Mol. Agaricinsäure mit 2 Mol. p-Phenitidin unter Austritt von 2 Mol. Wasser entstanden im Sinne der Gleichung:

$$C_{16}H_{30}O_5 + 2\,C_8H_{11}NO = 2\,H_2O + C_{32}H_{48}N_2O_5.$$

Nach dem Zusatz D. R. P. Nr. 134 981 werden zur Darstellung des alkalilöslichen Agaricinsäure-mono-p-phenetidids 33 Th. wasserhaltige oder 30 Th. wasserfreie Agaricinsäure mit 13,7 Th. p-Phenetidin innig vermischt und unter Rühren auf 140 bis 160° bis zur Beendigung der Reaction erhitzt. Die Schmelze wird in heissem Alkohol gelöst, mit etwas mehr als der zur Ueberführung in das Natronsalz berechneten Menge Natronhydrat in alkoholischer oder concentrirt wässeriger Lösung versetzt und eingedampft, bis das Product nach dem Erkalten leicht pulverisirbar ist. Der gepulverten Masse werden die keine Alkalisalze bildenden Producte durch Extraction oder durch Verreiben und Waschen mit einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Aceton, entzogen. Das zurückbleibende Natronsalz wird in Wasser gelöst, nöthigenfalls filtrirt und das Agaricinsäuremonophenetidid durch Essigsäure oder Mineralsäuren gefällt. Es scheidet sich in Flocken ab, die bald in ein krystallinisches Pulver übergehen; dasselbe wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und bei mässiger Wärme getrocknet. — Die Darstellung des Agaricinsäuremonophenetidids kann auch im geschlossenen Gefässe unter Druck erfolgen und die Aufarbeitung der Schmelze in der Weise geschehen, dass die Reactionsmasse in Aether oder Benzol gelöst und das Monophenetidid durch zweckentsprechendes Schütteln mit Alkalilösung entzogen wird. — Versuche haben ergeben, dass auch das Agaricinsäure-mono-p-phenetidid die antihydrotische Wirkung der Agaricinsäure mit der antipyretischen Wirkung des p-Phenetidins vereinigt.

Zur Darstellung von Zimmtsäurebenzylester verschmelzen Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 127 649) zimmtsaure Alkalien mit Benzylchlorid ohne Lösungsmittel. Man reibt 2 Mol. zimmtsaures Natrium mit 1 Mol. Benzylchlorid zusammen, stampft die Masse in einem Kolben fest ein, setzt ein Thermometer in die Masse selbst ein und erhitzt im Oelbad, bis das Thermometer etwa 140° zeigt; diese Temperatur

hält man während etwa 14 bis 16 Stunden ein. Die Schmelze wird mit Wasser und u. U. ein wenig Soda ausgekocht, der ölige Ester tüchtig mit Wasserdampf ausgeblasen und erkalten gelassen. Er erstarrt rasch und schmilzt bei 34,5 bis 35°; er ist vollkommen geruchlos. — 34,0 k zimmtsaures Natrium und 12,7 k Benzylchlorid werden innig gemischt und so lange auf 140 bis 170° erhitzt, bis das Benzylchlorid verschwunden ist. Man kocht die Schmelze mit Wasser aus, trennt den Ester ab, bläst, um die letzten Spuren von Benzylchlorid zu verjagen, einige Zeit Dampf durch und lässt den Ester krystallisiren. — 17° k zimmtsaures Natrium und 25,3 k Benzylchlorid werden nach sorgfältigem Mischen auf 140 bis 170° erhitzt, bis kein zimmtsaures Natrium mehr vorhanden ist. Nun wird das überschüssige Benzylchlorid im Vacuum abdestillirt.

Verfahren zur Darstellung von Verbindungen des Dimethylamidodimethylphenylpyrazolons mit Camphersäure der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 135 729) besteht darin, dass man die wasserfreie Lösung jener beiden Körper unter Ausschluss von Licht concentrirt. — 25 k vollständig trockenes Dimethylamidodimethylphenylpyrazolon werden in 150 k getrocknetem Aether gelöst und dieser Lösung eine ebenfalls vollständig wasserfreie Lösung von 21,645 k Camphersäure in 86 k Aether zugegeben. Die Lösung der Camphersäure und des Dimethylamidodimethylphenylpyrazolons werden im Vacuum unter Lichtabschluss eingeengt, wobei sich das camphersaure Dimethylamidodimethylphenylpyrazolon in warzenförmigen Aggregaten ausscheidet. Das ausgeschiedene saure Salz wird abgesaugt, mit etwas Ligroïn nachgewaschen und im Vacuum bei niederer Temperatur über Schwefelsäure getrocknet. Das saure camphersaure Dimethylamidodimethylphenylpyrazolon zeigt den Schmelzpunkt 94°. — 15 k Dimethylamidodimethylphenylpyrazolon werden in 90 k über Natrium getrocknetem Aether gelöst und dieser Lösung eine wasserfreie Lösung von 6,493 k Camphersäure in 25 k Aether zugegeben. Die Weiterverarbeitung geschieht wie oben. Das so entstandene neutrale camphersaure Dimethylamidodimethylphenylpyrazolon stellt ein vollständig weisses feines Pulver dar und zeigt den Schmelzpunkt 81 bis 82°.

Zur Darstellung einer Verbindung von 1-Phenyl-2, 3-dimethyl-5-pyrazolon und Saccharin löst A. Lumière (D. R. P. Nr. 131 741) äquivalente Mengen von 1-Phenyl-2, 3-dimethyl-5-pyrazolon und Saccharin in heissem Wasser auf und bringt die Lösung durch Abkühlen zur Krystallisation.

Zur Herstellung einer Verbindung von Guajacol, Zimmtsäure und Tannin werden nach A. Nissel (D. R. P. Nr. 133 299) in einem Glaskolben 124 Th. Guajacol, 312 Th. Tannin und 148 Th. Zimmtsäure in überschüssigem Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung wird allmählich die erforderliche Menge Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid unter starkem Abkühlen des Kolbens hinzugefügt.

Es tritt eine ziemlich heftige Reaction unter Wärmeentwickelung ein, und es muss der Kolben durch Einstellen in kaltes Wasser oder dergl. während der Dauer der Einwirkung gekühlt werden. Sobald alles Phosphoroxychlorid oder Pentachlorid zugesetzt worden ist, wird durch Erwärmen unter Benutzung eines Rückflusskühlers die Reaction zu Ende geführt. Hierbei scheidet sich ein feines Pulver aus, welches durch Filtration und wiederholtes Auswaschen mit Alkohol gereinigt wird. Das so gewonnene Pulver stellt eine Verbindung von Guajacol, Tannin und Zimmtsäure dar.

Zur Darstellung eines Aloinderivats lässt E. Seel (D. R. P. Nr. 134 987) auf 1 Th. Aloin nicht wesentlich weniger als 3 und nicht wesentlich mehr als 5 Th. eines Persulfats in der Wärme einwirken. Eine wässerige Lösung von 1 Th. Aloin wird mit 4 Th. Kaliumpersulfat versetzt, die Lösung darauf einige Zeit im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wird das Reactionsproduct, welches sich als ein gelbrothes Pulver abgeschieden hat, abfiltrirt und getrocknet. Dasselbe ist im Gegensatz zum Aloin in absolutem Alkohol, Aceton und Wasser fast unlöslich. Es löst sich in Alkali mit braunrother Farbe, während bekanntlich die Lösungen des Aloins in Alkalien intentiv gelb gefärbt sind. Das neue Product löst sich in concentrirten Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure, mit rother Farbe. Beim längeren Kochen mit starker Salpetersäure wird es in Chrysaminsäure übergeführt. Durch Behandlung mit Caro'scher Säure lässt es sich in das in der vorerwähnten vorläufigen Mittheilung beschriebene Methyltetraoxyanthrachinon überführen. Einen eigentlichen Schmelzpunkt hat das Product nicht. Beim Erhitzen im Capillarrohr sintert es bei etwa 230° unter Braunfärbung zusammen, schmilzt jedoch noch nicht bei 260°.

Zur Darstellung von in ihrer physiologischen Wirkung dem Guajacol ähnlichen Monoalkyläthern des Dioxynaphtalins behandelt L. Silberstein (D. R. P. Nr. 133459) das Natronsalz des 2.3-Dioxynaphtalins bei Anwesenheit eines Verdünnungsmittels mit den üblichen Alkylirungsmitteln. 80 g 2.3-Dioxynaphtalin werden in 300 cc Alkohol gelöst, mit 65 g Dimethylsulfat versetzt und eine Lösung von 20 g Aetznatron in möglichst wenig Wasser allmählich eingetragen. Hierauf wird 2 bis 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge stärker alkalisch gemacht und der grösste Theil des Alkohols abdestillirt. Der ausgeschiedene Dimethyläther wird abgesaugt und die letzten Reste desselben aus der alkalischen Flüssigkeit ausgeäthert. Die ausgeätherte Flüssigkeit wird angesäuert (mit Salzsäure oder Schwefelsäure) und hieraus der Monomethyläther mit Wasserdampf übergetrieben. Aus der nach dem Abtreiben mit Wasserdampf zurückbleibenden Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten das unangegriffene 2.3-Dioxynaphtalin fast vollständig aus.

Verfahren zur Umwandlung acetylirter aromatischer Amine in Basen, deren Zusammensetzung sich von derjenigen der

Ausgangsmaterialien um die Elemente des Wassers unterscheidet, von E. Silberstein (D. R. P. Nr. 137121) besteht darin, dass die acetylirten Basen mit Phosphoroxychlorid bei etwa 100° mehrere Stunden erhitzt und nach dem Zerstören des überschüssigen Phosphoroxychlorids die Producte in Form ihrer in Wasser schwer löslichen salzsauren Salze zur Abscheidung gebracht werden. — 100 g Acetanilid werden z. B. mit 115 g Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler 4 Stunden auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Die entstandene rothe Lösung wird in 150 g Wasser eingegossen und nach beendeter Zersetzung des überschüssigen Phosphoroxychlorids wird die Flüssigkeit abgekühlt. Die ausgeschiedenen gelben Krystalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene salzsaure Salz der neuen Base bildet hellgelbe Nädelchen, die beim Erhitzen bei 170° sintern und bei 266° schmelzen. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{16}H_{14}N_2 . HCl$. Das Salz löst sich leicht in Alkohol und heissem Wasser, sowie in etwa 100 Th. kaltem Wasser. Es wirkt stark anästhetisch. Aus der wässerigen Lösung fällt auf Zusatz von Alkali die freie Base in Form farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 156° aus. Dieselbe ist in Alkohol leicht, in Wasser sehr schwer löslich.

Zur Darstellung von Chloralbromalharnstoff lassen Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 128462) gleiche Molecüle Harnstoff, Chloral bez. Chloralhydrat und Bromal bez. Bromalhydrat auf einander einwirken. 60 g Harnstoff, 299 g Bromalhydrat, 165,5 g Chloralhydrat werden entweder im Mörser so lange verrieben, bis Lösung erfolgt, oder langsam und vorsichtig auf dem Wasserbade verflüssigt. Zu dieser Lösung wird entweder 100 g conc. Salzsäure oder 10 g conc. Schwefelsäure zugemischt. Nach einigem Stehen scheiden sich unter Erwärmung zunächst einzelne Krystalle ab, bis nach einigen Stunden die vorher blanke Lösung zu einer steinharten Masse erstarrt ist. — 60 g Harnstoff, 281 g Bromal, 147,5 g Chloral werden in einem Mörser so lange verrieben, bis die entstandene Lösung erstarrt ist. Die entstandenen Producte werden mit Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt. Das Product schmilzt unter Zersetzung bei 186°, ist in kaltem Wasser völlig unlöslich, wenig löslich in siedendem Wasser, von welchem es nicht gespalten wird. Es stellt farblose mikroskopisch kleine Krystalle dar, welche in Alkohol, Aether, Amylenhydrat leicht löslich sind. Von 2 Mol. verdünnter Kali- bez. Natronlauge wird der Chloralbromalharnstoff gelöst. Diese Lösung entwickelt beim Erwärmen oder nach kürzerem Stehen auch schon bei Zimmertemperatur reichliche Mengen Bromoform oder Chloroform. Silbernitratlösung wird auch beim Kochen mit dem Chloralbromalharnstoff nicht verändert, dagegen wird alkalische Silberlösung momentan reducirt. — Das Product ist in erster Linie für die therapeutische Verwendung bestimmt.

Pyrimidinderivate eignen sich nach W. Traube (D. R. P. Nr. 134984) zur Ueberführung in Purinbasen. Zu einer Lösung von 23 Th. Natrium in einer geeigneten Menge absolutem Alkohol fügt man

113 Th. Cyanessigsäureäthylester hinzu. Dabei scheidet sich der Natriumcyanessigsäureester ab. Zu dieser Mischung gibt man eine Lösung von 59 Th. Guanidin in absolutem Alkohol unter gutem Umrühren zu. Der Natriumcyanessigester geht dabei in Lösung. Nach kurzer Zeit beginnt sich das Reactionsproduct aus dieser Lösung in Form eines krystallinischen Niederschlages abzuscheiden. Man erwärmt die Mischung nun noch einige Zeit auf dem Wasserbade und destillirt den Alkohol zum grössten Theile ab. Den Rückstand nimmt man dann mit wenig Wasser auf und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Dabei scheidet sich das schwer lösliche Sulfat des 2.4-Diamino-6-oxypyrimidins ab. Aus diesem Sulfat kann die freie Base in üblicher Weise isolirt werden. — Zu einer Lösung von 7,8 g Kalium in einer geeigneten Menge absolutem Alkohol fügt man 20 g Cyanessigsäuremethylester hinzu. Zu dieser Mischung gibt man eine Lösung von 11,8 g Guanidin in absolutem Alkohol und lässt etwa 3 Stunden stehen. Sodann dampft man das Reactionsgemisch auf dem Wasserbade ein, nimmt mit wenig Wasser auf und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Man erhält so das Sulfat des 2.4-Diamino-6-oxypyrimidins.

Nach dem ferneren D. R. P. Nr. 135 371 lässt man auf Amidine

$$R.C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown\!\!\diagdown NH\end{matrix}$$

(wobei R einen Alkyl- oder Alphylrest bedeutet) die in der Methylengruppe durch Metalle substituirten Derivate der Cyanessigester einwirken. Zu 34 g Natriumcyanessigsäureäthylester, die in absolutem Alkohol vertheilt sind, werden 30 g Benzamidin zugegeben und das so erhaltene Gemisch 24 Stunden stehen gelassen. Nach dem Abdampfen des Alkohols wird der Rückstand mit verdünnter Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, wodurch ein Körper ausfällt, der nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 247 bis 248° schmilzt. Die neue Verbindung ist leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren, schwer löslich in Essigsäure und Ammoniak. Sie stellt das 2-Phenyl-4-amino-6-oxypyrimidin der Formel:

$$\begin{array}{ccc} & NH.CO & \\ & | \quad\; | & \\ C_6H_5.C & & CH_2 \\ \| & & | \\ N & \text{——} & C:NH \end{array}$$

dar.

Zur Darstellung von Thioxanthin (2,6-Dioxy-8-thiopurin) erhitzt man nach Boehringer & Söhne (D. R. P. Nr. 128 117) Alkalisalze der Harnsäure in wässeriger Lösung oder Suspension mit Schwefelkohlenstoff unter Druck. 5 Th. Monokaliumsalz der Harnsäure werden mit 60 Th. Wasser und 3 Th. Schwefelkohlenstoff im Autoclaven unter Rühren während 7 Stunden auf etwa 150° erhitzt. Nach Erkalten lässt man die gebildete Kohlensäure und den entstandenen Schwefelwasserstoff abblasen und filtrirt die nahezu farblose abgeschiedene Krystallmasse,

welche zum Theil aus freiem Thioxanthin, zum Theil aus dem Monokaliumsalz des Thioxanthins besteht. Durch Auskochen mit Wasser wird letzteres leicht abgetrennt und aus der Lösung mit Mineralsäuren das freie Thioxanthin gefällt.

Nach dem Zusatz D. R. P. Nr. 133 300 werden alkylirte Harnsäuren angewendet. Zur Darstellung von (3)-Methyl-(8)-thioxanthin trägt man 1 Th. (3)-Methylharnsäure in eine Lösung von 0,31 Th. Aetzkali in 12 Th. Wasser ein, fügt 0,6 Th. Schwefelkohlenstoff hinzu und erhitzt etwa 6 Stunden im Druckgefäss auf 150°. Nach dem Erkalten ist das Gefäss von einer breiartigen Krystallmasse erfüllt, dieselbe wird abgesaugt und aus kochendem Wasser, in dem sie sich im Verhältniss von 1 : 400 löst, umkrystallisirt. Sie scheidet sich daraus in hellgelben, glänzenden Blättchen ab, die keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen, dieselben beginnen sich bei ungefähr 340° zu zersetzen und schmelzen dabei theilweise. — Zur Darstellung von (1.3)-Dimethyl-(8)-thioxanthin wird 1 Th. (1.3)-Dimethylharnsäure mit einer Lösung von 0,3 Th. Aetzkali in 12 Th. Wasser und mit 0,6 Th. Schwefelkohlenstoff ungefähr 7 Stunden im Autoclaven auf 150° erhitzt. Der feine, krystallinische Brei, der das Gefäss nach dem Erkalten erfüllt, ist ziemlich reines (1.3)-Dimethylthioxanthin. Zur völligen Reinigung wird es aus kochendem Wasser umgelöst, von dem es ungefähr 250 Th. zur Lösung bedarf; es krystallisirt daraus in feinen, langen, schneeweissen Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten und gegen 320° unter Zersetzung schmelzen.

Homologe des Xanthins. Nach Boehringer & Söhne (D. R. P. Nr. 128 212) werden die Alkylxanthine weiter alkylirt. Die Alkylirung kann sowohl durch Einwirkung von Halogenalkylen auf die wässerige oder wässerig-alkoholische Lösung der Alkalisalze der (8)-Alkylxanthine ausgeführt werden, als auch durch Behandlung der trockenen Alkali-, Erdalkali-, Silber- oder Bleisalze mit den betreffenden Halogenalkylen. — Zur Darstellung von (1, 3, 7, 8)-Tetramethylxanthin oder (8)-Methylcaffeïn werden 10 Th. (8)-Methylxanthin in 10,5 Vol.-Th. doppelt normaler Natronlauge gelöst und in einem Autoclaven mit 12 Th. Chlormethyl etwa 7 Stunden auf 80° erhitzt. Man lässt nun erkalten, wobei das gebildete Methylcaffeïn in feinen Nadeln auskrystallisirt. Diese werden abfiltrirt und zur völligen Reinigung nochmals aus Wasser unter Kohlezusatz umgelöst. — Man erhält beim Erkalten so das Tetramethylxanthin (8-Methylcaffeïn) in glänzenden, langen, concentrisch verwachsenen Nadeln. Sie lösen sich in etwa 1,6 Th. siedenden Wassers; ferner ziemlich leicht in siedendem Alkohol, Essigäther, Benzol, Aceton, sehr leicht schon in kaltem Chloroform. Beim Erhitzen sintert das (8)-Methylcaffeïn wenig bei 205° und schmilzt dann bei 207 bis 208,5° zu einer farblosen Flüssigkeit; beim höheren Erhitzen sublimirt es unzersetzt in feinen Nädelchen. — 18 Th. (3,8)-Dimethylxanthin werden mit 110 Vol.-Th. doppelt normaler Kalilauge und 110 Th. Wasser zur Lösung gebracht und mit

33 Th. Jodmethyl im geschlossenen Gefässe unter Schütteln etwa 4 Stunden auf 80° erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisirt das gebildete (8)-Methylcaffeïn in feinen Nadeln aus und wird, wie angegeben, isolirt und gereinigt. — 19 Th. (1, 3, 8)-Trimethylxanthin werden in 55 Vol.-Th. doppelt normaler Kalilauge und 150 Th. Wasser gelöst und mit 16,5 Th. Jodmethyl im geschlossenen Gefässe unter steter Bewegung etwa 4 Stunden auf 80° erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrt das Ganze zu einem dicken Krystallbrei; man saugt ab und löst das (8)-Methylcaffeïn aus Wasser um. — Zur Darstellung von (3, 7, 8)-Trimethylxanthin werden 10 Th. des trockenen Dikaliumsalzes von (8)-Methylxanthin mit 11 Th. Jodmethyl und dem gleichen Volumen absolutem Aether etwa 60 Stunden auf 120 bis 123° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die fein gepulverte Reactionsmasse wiederholt mit Chloroform ausgekocht und der nach dem Verdampfen des Chloroforms verbleibende Rückstand aus kochendem Wasser umgelöst. Man erhält so das (3, 7, 8)-Trimethylxanthin in feinen glänzenden Nädelchen.

Darstellung von Pseudotropin. Nach E. Merck (D. R. P. Nr. 128855) unterwirft man das Tropinon nach Pat. 115517 (J. 1900, 114) nicht als fertiges Product der elektrolytischen Reduction in saurer Lösung, sondern erzeugt es erst in der zur Elektrolyse benutzten diaphragmenlosen Zelle anodisch aus Tropin, wobei auf Grund der ungleichen Oxydationsfähigkeit des Tropins und Pseudotropins das letztere als überwiegendes Endproduct erhalten wird. 1 k Tropin wird mit Wasser und 0,4 k concentrirter Schwefelsäure auf 4000 cc gelöst. Diese Lösung bringt man in ein als Anode dienendes Bleigefäss, in welchem sich eine zweckentsprechend gestaltete Bleikathode befindet. Am besten wählt man Bleicylinder, und zwar den inneren mit Schlitzen versehen, und lässt in dem inneren Cylinder einen Rührer laufen. Man elektrolysirt bei etwa 0° mit 2,5 A/qdm Anodenfläche. Jedoch sind die Grenzen sowohl für die Temperatur als auch besonders für die Stromdichte nicht allzu eng gezogen. Nach Durchgang einer beliebigen Strommenge unterbricht man den Strom, isolirt das gebildete Pseudotropin und elektrolysirt das zurückgewonnene Tropin von Neuem.

Zur Darstellung von Pseudotropin werden nach E. Merck (D. R. P. Nr. 133564) die Halogenwasserstoffadditionsproducte des Tropidins mit Wasser oder mit Salzlösungen oder mit Säuren auf Temperaturen über 100° unter Druck erhitzt. — Beispiel I. 1 k Tropidinhydrobromid (Base) wird mit 6 k 10proc. Schwefelsäure 4 Stunden im Autoclaven auf 200 bis 210° erhitzt. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit Natronlauge neutralisirt und mit festem Aetznatron bis zur Sättigung versetzt. Das ölig ausgeschiedene Basengemenge isolirt man durch mehrmalige Extraction mit Aether und Eindunsten der ätherischen Lösung. Zur Trennung von Pseudotropin und Tropidin wird die gewonnene halogenfreie Base mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt und mit Wasserdampf destillirt, so lange das Destillat stark alkalisch reagirt.

Das Destillat liefert nach der Neutralisation mit Salzsäure und Eindunsten regenerirtes Tropidinhydrochlorid (durchschnittlich 320 g). Andererseits wird die mit Hilfe von Wasserdampf vom Tropidin befreite wässerige Lösung auf Pseudotropin verarbeitet, indem man sie von einer geringen Menge ausgeschiedenen Harzes abfiltrirt, mit Alkali sättigt und mit Aether öfters extrahirt. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Eindunsten rohes Pseudotropin. Dies Alkamin wird durch Destillation und Umkrystallisiren, z. B. aus Aether oder Benzol-Ligroïnmischung, gereinigt und zeigt dann den Schmelzpunkt 108,5° und den Siedepunkt 240° (corr.). Die Ausbeute an dem reinen Product beträgt 120 g. — II. 1 k Tropidinhydrojodid (Base), frisch aus dem jodwasserstoffsauren Salz isolirt, wird mit 10 k 5proc. Salzsäure 2 Stunden auf 185 bis 190° im Autoclaven erhitzt. Die erkaltete Flüssigkeit enthält die Salze von Tropidin und Pseudotropin, allerdings mit einem anderen ungesättigten Nebenproduct verunreinigt. Es gelingt auf die nämliche Weise wie bei der Verwendung von Hydrobromid, das Pseudotropin in reinem Zustande zu gewinnen. Die Ausbeute beträgt etwa 80 g Alkamin; das regenerirte Tropidin wird fast quantitativ wiedergewonnen. — III. 1 k Tropidinhydrobromid wird mit 10 k 20proc. wässeriger Lösung von Kaliumsulfat ($KHSO_4$) 6 Stunden lang im Autoclaven auf 220° erhitzt. Die Aufarbeitung des Reactionsproductes erfolgt ebenso wie bei Anwendung verdünnter Mineralsäure und die Ausbeuten an Pseudotropin und regenerirtem Tropidin weichen nur unerheblich von der oben angeführten ab. (D. i. etwa 120 g Alkamin.) — IV. 1 k Tropidinhydrobromid wird mit 20 k einer 30proc. wässerigen Lösung von Chlorammonium 6 Stunden lang im Autoclaven auf 240 bis 250° erhitzt. Zur Isolirung säuert man die erkaltete Flüssigkeit mit Salzsäure ein, dampft sie zur Trockene ein und trennt die Chlorhydrate der organischen Basen vom Salmiak durch Extraction mit Alkohol. Die Reinigung des Pseudotropins vom Tropidin erfolgt wie oben angegeben. Die Ausbeute ist in diesem Falle beträchtlich ungünstiger.

Zur Herstellung von Morphinäthern lässt E. Merck (D. R. P. Nr. 131 980) Sulfonsäureester auf Morphinalkali oder auf Morphinerdalkali einwirken. Man löst 100 Th. Morphinnatrium in 900 Th. Methylalkohol und fügt der Lösung 60 Th. Benzolsulfonsäuremethylester zu. Man stellt die Mischung einige Zeit bei Seite oder beschleunigt die Umsetzung durch Schütteln, Rühren und vorsichtiges Erwärmen. Aus dem Reactionsproduct wird das Codeïn und etwas event. der Aetherbildung entgangenes Morphin in bekannter Weise isolirt.

Zur Herstellung von Benzoyllupinin behandelt man nach E. Merck (D. R. P. Nr. 129 561) Lupinin mit Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid allein, oder ohne Zusatz von Verdünnungsmitteln oder von Alkali oder anderen Basen, wie Pyridin. Es werden z. B. 2 k Lupinin mit 2 k Benzoylchlorid im Rührkessel mit Rückflusskühler vermischt. Unter Selbsterwärmung und Verflüssigung tritt sofort eine heftige Reaction ein (die bei Anwendung grösserer Mengen durch

Verdünnungsmittel gemässigt werden kann). Man erwärmt die Masse dann noch einige Zeit mittels Dampfes. Beim Abkühlen erstarrt sie zu einem festen Brei. Derselbe wird in 15 k warmem Wasser aufgelöst, das überschüssige Chlorid durch Ausäthern beseitigt, der anhaftende Aether verjagt und die Flüssigkeit unter Abkühlung mit Potasche alkalisch gemacht. Das ausfallende Oel erstarrt sehr rasch krystallinisch; es wird verrieben, abgesaugt und getrocknet. Das so erhaltene Rohproduct (3 k statt theoretisch 3,25 k) ist farblos und schön krystallinisch. — Man gibt zu 2 k Lupinin 11 k 10proc. Kalilauge und trägt unter Umrühren in die kalt gehaltene Flüssigkeit langsam 2 k Benzoylchlorid ein. Das ausgeschiedene Reactionsproduct, ein undeutlich krystallinischer Brei, gibt beim Auswaschen mit Wasser das unlösliche Benzoylderivat (1,2 k) und eine Lupinin enthaltende Lauge, die bei erneutem Behandeln mit Benzoylchlorid und Kalilauge noch etwa 1 k weniger reines Benzoylproduct liefert.

Verfahren zur Herstellung von Acidylderivaten der Chinaalkaloide der Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Cp. (D. R. P. Nr. 128 116) beruht darauf, dass man die Chinaalkaloide mit dem Phenylester oder einem anderen Alphylester der entsprechenden Säure, deren Acidylderivat man herzustellen wünscht, direct oder in einem passenden Lösungsmittel gelöst, erhitzt. — Beispiel I. Zur Herstellung von Acetylchinin werden 32,4 k Chinin (1 Mol.) und 13,6 k Phenylacetat (1 Mol.) oder besser noch ein Ueberschuss des letzteren mehrere Stunden auf 120 bis 130° erwärmt. Das nach der Gleichung

$$C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_2H_3O.OC_6H_5 = C_{20}H_{23}N_2O_2.C_2H_3O + C_6H_5OH$$

gebildete Acetylchinin wird der Reactionsmasse dadurch entzogen, dass man letztere in Aether löst und die ätherische Lösung mit einer verdünnten Säure schüttelt. Das in die Säure übergegangene Acetylchinin kann mittels eines Alkalis und Aethers in bekannter Weise isolirt werden. — 32,4 k Chinin (1 Mol.) und 18,1 k Paranitrophenylacetat (1 Mol.) oder ein Ueberschuss des letzteren werden einige Stunden auf 130° erhitzt:

$$C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_6H_4(NO_2).OC_2H_3O =$$
$$C_{20}H_{23}N_2O_2.C_2H_3O + C_6H_4(NO_2).OH.$$

Das Reactionsproduct wird mit Benzol aufgenommen, zur Entfernung des Phenols mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt und dann der Benzollösung das Acetylchinin durch verdünnte Säure entzogen. — II. Zur Herstellung des Aethylkohlensäureesters des Chinins werden 32,4 k Chinin mit 16,6 k oder einem Ueberschuss von Aethylkohlensäurephenylester einige Stunden auf 110 bis 120° erwärmt. Das Reactionsproduct wird mit Benzol aufgenommen, der gebildete Chininkohlensäureäthylester mit verdünnter Schwefelsäure der Lösung entzogen, durch Alkali abgeschieden und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — III. Zur Herstellung von Benzoylchinin werden 32,4 k Chinin mit 19,8 k Benzoësäurephenylester oder 21,2 k Benzoësäure-o-kresylester oder einem Ueberschuss dieser Ester mehrere Stunden auf 130 bis

140° erwärmt. Das aus der sauren Lösung in gewöhnlicher Weise erhaltene Benzolchinin besitzt die bekannten Eigenschaften. — IV. Zur Herstellung von Salicylchinin werden 32,4 k Chinin mit 21,4 k oder einem Ueberschuss von Salol einige Stunden auf 140 bis 150° erwärmt. Nach der Gleichung

$$C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_6H_4OH.CO_2C_6H_5 = C_6H_4OH.CO_2.C_{20}H_{23}N_2O + C_6H_5OH$$

bildet sich Salicylchinin. Das Reactionsproduct wird mit Benzol zerrieben und die Base durch eine verdünnte Säure ausgezogen. Durch Zusatz von Salmiakgeist zu der sauren Lösung erhält man das Salicylchinin in krystallinischer Form; durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol kann es gereinigt werden. Das Salicylchinin bildet grosse farblose Krystalle, welche bei 140° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser und Benzin, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform und liefert mit Säuren wohlcharakterisirte Salze. — V. Zur Herstellung von Salicylchinidin werden 32,4 k Chinidin mit 21,4 k oder einem Ueberschuss von Salol einige Stunden auf 140° erwärmt. Das Reactionsproduct wird mit Aether aufgenommen, das Salicylchinidin der ätherischen Lösung durch eine verdünnte Säure entzogen, durch Alkali gefällt und abermals in Aether gelöst. Auf Zusatz von Salicylsäure zu dieser ätherischen Lösung scheidet sich salicylsaures Salicylchinidin ab, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in weissen, bei 168° schmelzenden Nadeln erhalten wird. Durch Zersetzung des Salicylats mittels Alkalien erhält man das freie Salicylchinidin als weisses Pulver, welches sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich ist. — VI. Zur Herstellung von Cinnamylchinin werden 32,4 k Chinin mit 22,4 k oder einem Ueberschuss von Zimmtsäurephenylester einige Stunden auf 120 bis 130° erwärmt. Nach der Gleichung

$$C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_6H_5.CH:CH.CO_2.C_6H_5 = C_6H_5.CH:CH.CO_2.C_{20}H_{23}N_2O + C_6H_5OH$$

bildet sich dann Cinnamylchinin. Es wird dem Reactionsproduct durch Aether, der ätherischen Lösung durch verdünnte Säure entzogen, durch Alkali gefällt und mit Aether aufgenommen. Aus der getrockneten ätherischen Lösung scheidet sich das Cinnamylchinin in feinen, weissen, bei 111° schmelzenden Nadeln ab, welche in Alkohol, Aether und Benzol leicht, im Wasser und Ligroïn schwer löslich sind. — VII. Zur Herstellung von Succinylchinin werden 64,8 k Chinin mit 27 k oder einem Ueberschuss von Bernsteinsäurephenylester mehrere Stunden auf 130 bis 140° erhitzt. Das nach der Gleichung

$$2\,C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_2H_4\begin{matrix}<COO.C_6H_5\\<COO.C_6H_5\end{matrix} = C_2H_4\begin{matrix}<COO.C_{20}H_{23}N_2O\\<COO.C_{20}H_{23}N_2O\end{matrix} + 2\,C_6H_5.OH$$

gebildete Succinylchinin kann der fein zerriebenen Reactionsmasse durch verdünnte Salzsäure entzogen werden. Nach dem Fällen durch verdünnte Alkalien und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält

man das neue Product in grossen Nadeln, welche bei 97° schmelzen und in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich sind. — VIII. Zur Herstellung von Amidokohlensäurechininester werden 32,4 k Chinin mit 13,7 k oder einem Ueberschuss von Phenylcarbonat in Xylol gelöst und einige Stunden auf 130 bis 140° erhitzt. Die filtrirte Lösung wird alsdann eingeengt und mit Petroläther vermischt, so lange als kein bleibender Niederschlag entsteht. Die nach der Gleichung

$$C_{20}H_{24}N_2O_2 + NH_2.CO_2.C_6H_5 = NH_2.CO_2.C_{20}H_{23}N_2O + C_6H_5OH$$

entstandene, bis jetzt nicht bekannte Base krystallisirt aus obiger Lösung aus.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 129452) ist es auch möglich, statt der reinen Alkaloide deren Salze, welche leichter zugänglich sind, zu verwenden. Zu diesem Behufe erhitzt man beispielsweise 36,05 k wasserfreies oder 39,65 k wasserhaltiges Chininmonochlorhydrat mit 21,4 k oder einen Ueberschuss von Salol mehrere Stunden auf 140 bis 150°. Das Reactionsproduct wird mit Benzol zerrieben und die Base der benzolischen Lösung durch eine verdünnte Säure entzogen. Durch Zusatz eines Alkalis wird das Salicylchinin aus der sauren Lösung gefällt und kann durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden. — Man kann auch andere Chininsalze verwenden, beispielsweise 20 k gewöhnliches Chininsulfat mit 50 k Salol mehrere Stunden auf 140 bis 150° erwärmen. Das Reactionsproduct wird in Chloroform gelöst, die Base mit verdünnter Säure ausgeschüttelt und mit Alkali gefällt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird das Salicylchinin rein erhalten. — Zur Darstellung von Salicylchinidin werden 20 k Chinidinchlorhydrat und 40 k Salol mehrere Stunden auf 140 bis 150° erhitzt. Das Reactionsproduct wird wie oben behandelt, die durch Alkali abgeschiedene Base löst man in Aether, durch Zusatz von Salicylsäure erhält man das salicylsaure Salicylchinidin, welches aus verdünntem Alkohol in weissen, bei 168° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 131723) wurde gefunden, dass durch Ausschütteln der mit Benzol behandelten Reactionsmasse mit verdünnten Alkalien das Phenol quantitativ entfernt werden kann, so dass im Benzol der reine Chinaalkaloidester zurückbleibt, welcher dann gemäss Pat. 128116 u. 129452 weiter verarbeitet wird. Beispiel I. Zur Darstellung von Anisylchinin werden 32,4 k Chinin und 22,8 k oder ein Ueberschuss von Anissäurephenylester einige Stunden zusammen auf 120 bis 130° erwärmt. Das Reactionsproduct wird noch warm in 80 k Benzol gelöst und diese Lösung so oft mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, bis in letztere kein Phenol mehr übergeht. Sodann schüttelt man die Benzollösung mit verdünnter Salzsäure aus, setzt das Anisylchinin durch Alkali in Freiheit und nimmt es mit Aether auf. Aus der concentrirten ätherischen Lösung krystallisirt es in feinen weissen Nadeln, welche bei 87 bis 88° schmelzen, die Zusammensetzung

$C_{20}H_{23}N_2O.O.CO.C_6H_4.OCH_3$ besitzen und in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich sind. — II. Zur Darstellung von Salicylchinin werden 32,4 k Chinin und 21,4 k Salol einige Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Das Reactionsgemisch löst man warm in 100 k Benzol und schüttelt, ehe man Säure auf die Reactionsmasse einwirken lässt, die Benzollösung längere Zeit mit verdünnter Natronlauge. Bei Salicylchinin und ähnlichen Producten, welche noch eine freie Hydroxylgruppe enthalten, ist jedoch ein Ueberschuss von Natronlauge zu vermeiden, da sonst der Ester ganz oder theilweise, zugleich mit dem Phenol, an das Alkali gebunden wird. Man verwendet daher Salmiakgeist oder auf 1 Mol. des im Reactionsgemisch enthaltenen Alkaloids, welches 1 Mol. Phenol in Freiheit setzt, beim Ausschütteln der Benzollösung genau 1 Mol. Natronhydrat. In obigem Falle verwendet man dazu also 80 k 5proc. Natriumlauge. Auf diese Weise wird das gesammte Phenol entfernt und im Benzol bleibt freies Salicylchinin, welches auf bekannte Weise gereinigt wird.

Dichinaalkaloidkohlensäureester derselben Chininfabriken (D. R. P. Nr. 134 307, Zus. v. 117 095). 64,8 k wasserfreies Chinin und 21,4 k Phenolcarbonat werden im Oelbad einige Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Die Reactionsmasse wird noch warm mit Benzol aufgenommen, zur Entfernung des gebildeten Phenols mit verdünnten Alkalien behandelt und schliesslich das Dichinincarbonat der Benzollösung durch verdünnte Säure entzogen und in bekannter Weise isolirt.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 134 308) lässt man zur Gewinnung der Dichinaalkaloidkohlensäureester auf 2 Mol. Chinaalkaloid 1 Mol. eines neutralen Phenolcarbonats bei höheren Temperaturen einwirken. I. Eine Mischung von 64,8 Th. wasserfreien Chinins mit 21,4 Th. Phenolcarbonat wird in einem Vacuumkessel bei stark vermindertem Druck unter Benutzung eines Oelbades langsam auf 170 bis 180° erhitzt. Der Process wird unterbrochen, sobald kein Phenol mehr destillirt. Der im Kessel verbliebene Rückstand wird noch warm in Chloroform aufgenommen und durch Schütteln mit stark verdünnter Essigsäure von etwa noch vorhandenem unverändertem Chinin befreit. Dann wird das gebildete Chinincarbonat der Chloroformlösung durch Schütteln mit verdünnter Mineralsäure entzogen. Aus der sauren Lösung wird die Base in bekannter Weise isolirt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol als ein weisses krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 186,5° und den im Pat. 105 666 angegebenen Eigenschaften gewonnen. Die Verwendung eines Vacuumkessels ist nicht unbedingt erforderlich; die Reaction verläuft auch beim Schmelzen unter gewöhnlichem Druck in analoger Weise. Um die Reactionsmasse von dem darin enthaltenen Phenol zu befreien, ist es zweckmässig, die mit Chloroform aufgenommene Schmelze mit verdünnten Alkalien oder verdünntem Salmiakgeist so lange zu schütteln, bis alles Phenol in die alkalische Flüssigkeit übergegangen ist. Man trennt sodann die Chloroformlösung

von der alkalischen Phenollösung und verfährt weiter wie oben beschrieben. — II. 64,8 Th. wasserfreies Chinin und 27,4 Th. Guajacolcarbonat werden in der hinreichenden Menge Chloroform gelöst. Die klare Lösung wird im Autoclaven während 5 Stunden auf 150 bis 155° erhitzt. Dann wird das gebildete Chinincarbonat der Lösung durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure entzogen und aus der sauren Lösung durch Zusatz von Alkali gefällt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel wird der Dichininkohlensäureäther gewonnen. — III. 32,4 Th. Thymolcarbonat und 59,2 Th. Cinchonidin werden in der in Beispiel I beschriebenen Weise zur Reaction gebracht. Nach Beendigung derselben wird das gebildete Dicinchonidincarbonat in analoger Weise isolirt. Es zeigt die im Pat. 105 666 angegebenen Eigenschaften.

Zur Herstellung leicht löslicher caffeïn- und chininhaltiger Präparate werden nach Schröder & Krämer (D. R. P. Nr. 133 986) statt nach Pat. 120 925 Chininbromhydrat oder Chininjodhydrat bez. ein Gemisch derselben und Caffeïn entweder durch gemeinsame Verflüssigung ohne Lösungsmittel oder unter Zuhilfenahme eines von Wasser verschiedenen indifferenten Lösungsmittels mit oder ohne Erwärmung mit einander vereinigt. Beispiel I. 66 Th. Chininbromhydrat und 34 Th. Caffeïn werden mit einander verrieben und die Mischung in einen Glaskolben oder in einen sonst geeigneten Behälter gebracht. Das Gefäss mit Inhalt wird unter Umrühren oder Schütteln so lange vorsichtig erhitzt, bis die Masse (bei etwa 125°) geschmolzen und dünnflüssig geworden ist. Man giesst die flüssige Masse aus und lässt erkalten; nach dem Erkalten wird die Masse gepulvert und ist so zum Gebrauche fertig. Um dies Präparat in Krystallform zu bringen, löst man die erhaltene Masse in einem Lösungsmittel, z. B. in heissem Wasser, auf und lässt zur Erzielung einer lockeren Krystallmasse bei mässiger Temperatur das Wasser verdunsten. — Bei dem Schmelzprocess bez. dem Process der Vereinigung der Bestandtheile kann auch wie bei den Verfahren des Pat. 120 925, der Mischung von Chininbromhydrat und Caffeïn eine von Wasser verschiedene indifferente Flüssigkeit zugesetzt werden. — II. Man löst 67,5 Th. Chininjodhydrat und 32,5 Th. Caffeïn zusammen, z. B. in 30 bis 40 Th. Chloroform (oder Aether oder Aetheralkohol. Nach erzielter Lösung lässt man das Lösungsmittel verdunsten oder destillirt es ab. Der Rückstand besteht aus dem leicht löslichen chinin- und caffeïnhaltigen Präparat. — Das Verhältniss zwischen Caffeïn und den genannten Chininsalzen kann etwas abgeändert werden ohne Nachtheil für die Löslichkeit des Präparates.

Salicylsäureester der Chinarindenalkaloide. Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 137 207) haben gefunden, dass der Salicylsäure-Chininester der folgenden Formel:

$$C_6H_4<^{OH}_{CO.OC_{20}H_{23}N_2O}$$

therapeutisch werthvolle Eigenschaften aufweist. Derselbe vereinigt nicht nur die physiologischen Wirkungen der Salicylsäure und des Chinins, sondern er weist, darüber hinausgehend, auch noch die wichtige Eigenschaft auf, ein geschmackloses Chininderivat zu sein. Diese werthvollen Ester kann man in der Weise erhalten, dass man auf die Chinaalkaloide bez. deren Salze die als innere Anhydride der Salicylsäure aufzufassenden sog. Salicylide bez. Polysalicylide oder das Salicylsäurechlorid einwirken lässt. Von diesen Salicyliden werden z. B. das durch Einwirkung von Phosgen auf Salicylsäure in Pyridinlösung erhältliche Disalicylid vom Schmelzpunkt 200 bis 201°, sowie das Tetrasalicylid vom Schmelzpunkt 260 bis 261° und das Polysalicylid vom Schmelzpunkt 322 bis 325° erwähnt. — Beispiel I. 120 Th. Salicylid (Schmelzpunkt 260 bis 261°) und 324 Th. wasserfreie Chininbase (bez. die entsprechenden Mengen entwässerter Chininsalze) werden mit der hinreichenden Menge Chloroform oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel im Autoclaven 2 Stunden auf 150° erhitzt. Die entstehende gelbbraune Chloroformlösung wird mit 1proc. Essigsäure so lange ausgeschüttelt, bis alles unveränderte Chinin entfernt ist. Dann wird der in dem Chloroform verbliebene Salicylsäurechininester mit 1proc. Mineralsäure, z. B. Schwefelsäure, aufgenommen und dann aus dieser Lösung durch Alkalicarbonat gefällt. Durch Aufnahme in Aether und Abdunsten des Lösungsmittels wird der Ester isolirt. Er ist völlig geschmacklos, krystallinisch und schmilzt bei 140°. Da sich durch Einwirkung von Chloroform auf Salicylid, wie in Pat. 69 708 dargelegt ist, ein Additionsproduct, das sog. Salicylidchloroform bildet, so kann man, statt die Reaction zwischen der Chinabase und dem Salicylid unter Zusatz von Chloroform vorzunehmen, auch das fertige Einwirkungsproduct von Salicylid auf Chloroform mit der Chinabase zur Reaction bringen. — II. 358 Th. krystallisirtes Salicylid - Chloroform (Pat. 69 708) und 324 Th. Chininbase werden in analoger Weise zur Reaction gebracht. Die Aufarbeitung der so erhaltenen Chloroformlösung geschieht ebenfalls nach der Vorschrift des Beispiels I. — III. 120 Th. Disalicylid (Schmelzpunkt 200 bis 201°) und 396,5 Th. des officinellen salzsauren Chinins (von der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2 . HCl + 2 H_2O$) werden mit Chloroform unter Druck einige Stunden auf 150° erhitzt. Die braune Lösung wird darauf, wie in Beispiel I beschrieben ist, aufgearbeitet. — IV. 156,5 Th. Salicylsäurechlorid (welches z. B. nach der Vorschrift des französischen Pat. 304 117 gewonnen werden kann) werden mit der genügenden Menge Chloroform verdünnt und zu einer Chloroformlösung von 648 Th. wasserfreier Chininbase (oder der entsprechenden Menge eines entwässerten Chininsalzes) hinzugefügt. Die Mischung erwärmt sich spontan ziemlich beträchtlich. Das gebildete salzsaure Chinin wird durch Wasser ausgewaschen, darauf wird successive mit 1proc. Essigsäure und 1proc. Schwefelsäure behandelt und schliesslich wird die freie Esterbase in Aether aufgenommen. Das Isoliren erfolgt dann nach bekannten Methoden. — In analoger Weise kann man zur Darstellung der Salicylsäure-

ester anderer Chinaalkaloide, z. B. des Cinchonidins, verfahren. Das Salicyl-Cinchonidin ist ein weisses sandiges, nicht bitter schmeckendes Pulver, das zwischen 65 und 70° schmilzt.

Acetylchinin nach Chemische Fabrik von Heyden, Act.-Ges. (D. R. P. Nr. 134370). 100 g Chininbase werden mit 75 g Essigsäureanhydrid acetylirt. Nach vollendeter Acetylirung verdünnt man mit Wasser und fällt unter Kühlung das Acetylchinin durch Ammoniak aus. Der Niederschlag wird entweder abfiltrirt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet oder in Aether aufgenommen und dieser verdampft. Das Rohproduct wird aus hochsiedendem Ligroïn oder einem anderen wasser- und alkoholfreien Lösungsmittel umkyrstallisirt. Das Product schmilzt bei 116 bis 117°.

Zur Darstellung des Cinnamylchininchlorhydrats setzt man nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 131595) Chinin mit Cinnamylchlorid in einem Verdünnungs- oder Lösungsmittel um. 3,2 k wasserfreies Chinin werden mit 10 k Benzol angerührt und mit der Benzollösung von 1,7 Cinnamylchlorid versetzt. Unter Erwärmung tritt vorerst Lösung ein, worauf dann die Abscheidung des Reactionsproductes erfolgt. Nach Beendigung desselben wird das Benzol abgesaugt und der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das salzsaure Cinnamylchinin scheidet sich in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 235 bis 236° ab, die in Wasser schwer, in absolutem oder verdünntem Alkohol leicht löslich sind. Bei der Analyse wurde entsprechend der Formel $C_{29}H_{30}N_2O_3HCl$ ein Chlorgehalt von 7,31 Proc. gefunden. Zur Darstellung der freien Base wird die wässerige Lösung des neutralen oder vortheilhafter des sauren salzsauren Salzes des Cinnamylchinins mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaction versetzt.

Atropiniumalkylnitrate der Farbenfabriken vorm. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 137622). Durch pharmakologische Untersuchungen wurde festgestellt, dass die quaternären Atropiniumalkylnitrate der allgemeinen Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ HO.CH_2 \end{matrix} \Big\rangle CH.CO.O.C_7H_{11}:N \Big\langle \begin{matrix} CH_3 \\ Alkyl \\ NO_3 \end{matrix}$$

grosse Vorzüge in Bezug auf die therapeutische Wirkung gegenüber den bisher benutzten Atropinsalzen bez. dem Atropin selbst aufweisen. In diesen neuen Verbindungen ist nämlich die bekannte gefährliche Grosshirnwirkung des Atropins vollständig aufgehoben, dagegen sind die wichtigen und therapeutisch werthvollen peripheren Wirkungen des Atropins in den Atropiniumalkylnitraten quantitativ erhalten. Zur Darstellung der Verbindungen behandelt man entweder die freien Atropiniumbasen mit Salpetersäure oder setzt die Atropiniumalkylhalogenide, wie z. B. das Atropiniummethyljodid, mit den salpetersauren Salzen der Schwermetalle um. Beispiel I. 41,1 Th. Atropiniummethyljodid werden in der zehnfachen Menge Wasser gelöst und zu dieser Lösung eine wässerige Lösung von 17 Th. Silbernitrat zugesetzt. Darauf wird von

dem ausgeschiedenen Jodsilber abfiltrirt und das Filtrat zur Kyrstallisation zweckmässig im Vacuum eingedunstet. Dabei krystallisirt das neue Atropiniummethylnitrat in Form weisser Krystalle aus. Der Körper ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Aether, Aceton und Chloroform. Der Schmelzpunkt des bei 100° getrockneten Products liegt bei 163°. — II. 41,1 Th. Atropiniummethyljodid werden in Wasser gelöst und darauf in üblicher Weise mit Hilfe von feuchtem Silberoxyd in die freie Atropiniumbase übergeführt. Man filtrirt dann von dem gebildeten Silberjodid ab, neutralisirt das Filtrat genau mit Salpetersäure und isolirt endlich das Atropiniummethylnitrat aus der so erhaltenen Lösung in der in Beispiel I angegebenen Weise. — III. 44,5 g Atropiniumäthyljodid werden in Wasser gelöst und mit einer wässerigen Lösung von 17 g Silbernitrat versetzt. Die von dem Jodsilber abfiltrirte Flüssigkeit liefert nach dem Eindunsten das Atropiniumäthylnitrat in weissen Krystallen. Dieselben lösen sich leicht in Wasser und Alkohol.

Zur Darstellung wasserlöslicher Silberverbindungen der Proteïnstoffe verwenden die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 130 495) an Stelle der im Pat. 82 951 u. 88 121 genannten Eiweisskörper die Atmidalbumosen und das Protogen. Beispiel I. 10 k Atmidalbumose werden mit 1,7 k salpetersaurem Silber gemischt und diese Mischung in 25 *l* Wasser, unter Zusatz der auf die freiwerdende Salpetersäure berechneten Menge Ammoniak, Natronlauge oder Kalilauge gelöst. Die in Lösung befindliche Silberverbindung wird entweder vermittels Alkohols gefällt oder vorsichtig auf dem Wasserbade oder im Vacuum eingedampft. Man erhält so die feste wasserlösliche Silberverbindung der Atmidalbumose in Gestalt eines festen weissen feinen Pulvers. — II. 10 k Protogen werden mit 1,7 k salpetersaurem Silber gemischt und diese Mischung in 50 *l* Wasser unter Zusatz der auf die freiwerdende Salpetersäure berechneten Menge Ammoniak, Natron- oder Kalilauge gelöst. Die Weiterverarbeitung erfolgt wie bei Beispiel I. Das Protogensilber stellt ein feines weisses, höchstens schwach gelblich gefärbtes Pulver dar. — III. 10 k Atmidalbumose oder Protogen werden mit 2,29 k Argentum benzoicum gemischt und dieses Gemisch in 50 *l* Wasser unter Zusatz der auf die Benzoësäure berechneten Menge Ammoniak, Natron- oder Kalilauge gelöst. Die Lösung wird nun vorsichtig im Vacuum eingedampft oder mit Alkohol gefällt. An Stelle von Argentum benzoicum kann auch Argent. salicyl. oder ähnliches verwendet werden. — IV. Zu einer klaren Lösung von 10 k Atmidalbumose oder Protogen in 50 *l* Wasser gibt man unter Rühren eine Lösung von 1,7 k salpetersaurem Silber in 10 *l* Wasser zu. Die sich ausscheidende unlösliche Silberverbindung der Atmidalbumose oder des Protogens wird durch Zusatz der auf das salpetersaure Silber berechneten Menge Ammoniak, Natron- oder Kalilauge in Lösung gebracht und aus dieser Lösung die nunmehr wasserlöslich gewordene Silberverbindung der Atmidalbumose oder des Protogens durch Fällen

mit Alkohol oder vorsichtiges Eindampfen im Vacuum gewonnen. — Die Ausbeute bei den hier beschriebenen Verfahren ist quantitativ.

Zur Darstellung von Zinkgelatoseverbindungen lassen die Farbenfabriken vorm. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 134 197) Zinksalze in Gegenwart eines Lösungsmittels auf Leimalbumosen (Gelatosen) einwirken. Beispiel I. Eine Lösung von 100 g Gelatose (hergestellt in üblicher Weise durch Erhitzen von Glutin mit gespanntem Wasserdampf) in 150 g 30proc. Alkohols wird mit einer Lösung von 20 g krystallisirtem Zinkchlorid in 20 g Wasser gemischt. Aus dieser Mischung wird die entstandene neue Verbindung durch weiteren Zusatz von starkem Alkohol (96proc.) gefällt. Die ausgefällte, getrocknete und gepulverte Zinkgelatoseverbindung ist ein weisses Pulver mit einem Zinkgehalt von etwa 6 Proc. — II. Eine Lösung von 100 g Gelatose in 100 g Wasser wird mit einer kalt gesättigten wässerigen Lösung von 40 g krystallisirtem Zinksulfat versetzt. Die klare Lösung wird darauf, wie in Beispiel I beschrieben, mit Alkohol gefällt, der Niederschlag getrocknet und gepulvert. — III. Eine Lösung von 100 g Gelatose in 150 g 30proc. Essigsäure wird mit einer Lösung von 30 g krystallisirtem Zinkacetat in 60 g Wasser gemischt und die Lösung mit Alkohol gefällt, der entstandene Niederschlag gepulvert und getrocknet. Der Zinkgehalt der so erhaltenen Zinkgelatoseverbindung beträgt etwa 6 Proc.

Wasserlösliche Silberverbindungen der Proteïnkörper der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 130 495). An Stelle der verwendeten Eiweisskörper werden Atmidalbumosen und Protogen als Ausgangsmaterialien benutzt. Die Producte werden in Folge dessen leichter löslich, haltbarer und besitzen einen höheren Silbergehalt als die gemäss dem Hauptpatent hergestellten Präparate.

Zur Herstellung eines silberhaltigen Pankreaspräparates wird nach F. Thomas und W. Weber (D. R. P. Nr. 128 214) der wässerige Auszug des Pankreatins oder der Saft frischer Pankreasdrüsen durch ein Silbersalz ausgefällt. Der Niederschlag wird decantirt, ausgewaschen und abgepresst. Er kann durch Kochsalz, Natriumcarbonat o. dgl. wasserlöslich gemacht werden. Trotz des Silbergehaltes wirkt das Präparat auf Eiweissstoffe kräftig verdauend ein.

Zur Darstellung in Wasser löslicher Silberparanucleïnverbindungen versetzt die Basler chemische Fabrik (D. R. P. Nr. 128 376) die alkalische Lösung von Paranucleïn mit Silbernitrat, neutralisirt, löst den entstehenden Niederschlag in Alkalilauge und dampft hierauf die Lösung ein. 100 g Paranucleïn, in 1 *l* einer 3,5proc. Natronlauge gelöst, werden mit 1 *l* einer 10proc. Silbernitratlösung versetzt und darauf die bräunlich gefärbte Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird abfiltrirt und so lange ausgewaschen, bis im Waschwasser kein Silber mehr nachgewiesen

werden kann. Darauf wird er in 1 *l* Wasser suspendirt und dieses wird dann zum Sieden erhitzt; der siedenden Flüssigkeit werden nach und nach 20 bis 25 cc einer 40proc. Natronlauge beigefügt, bis sich der suspendirte Niederschlag vollständig gelöst hat. Die so erhaltene Lösung wird dann von etwaigen Unreinlichkeiten abfiltrirt und eingedampft.

Herstellung einer organischen Arsenverbindung. Nach G. Frank und B. Laquer (D. R. P. Nr. 133 269) wurde gefunden, dass bestimmte Hefenarten beträchtliche Arsenmengen in sich aufnehmen. Welche Arten hierfür geeignet sind, kann nur durch Versuche festgestellt werden. Bierwürze wird mit arseniksaurem Natrium versetzt und unter Zugabe der als geeignet befundenen Hefe bei etwa 28° der Gährung überlassen. Nach einigen Tagen wird die arsenhaltig gewordene Hefe abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Der Arsengehalt der Hefe kann gesteigert werden, indem man sie nach und nach auf Nährflüssigkeiten überträgt, welche steigende Arsenmengen enthalten. Diese Arsenhefen sollen an Stelle der arsenigen Säure arzneilich verwendet werden.

Zur Darstellung fester, wasserlöslicher Salze der Arsensäure mit Albumosen lassen Knoll & Cp. (D. R. P. Nr. 135 306) die genannten Stoffe in wässeriger Lösung auf einander einwirken und fällen die wässerige Lösung alsdann eingedampft oder mit Alkohol. 1 k Albumosen wird in 10 *l* Wasser gelöst, die filtrirte Lösung mit 200 g Arsensäure versetzt und darnach mit oder ohne Hilfe des Vacuums bis auf etwa $^1/_3$ eingedampft. Die erkaltete Lösung wird unter Rühren in etwa 12 *l* hochprocentigen Spiritus gegossen und das ausgefällte Salz durch Verreiben mit etwa 90proc. Spiritus und Decken mit hochprocentigem Alkohol und Aether gereinigt. Die wässerige Lösung der arsensauren Albumosen kann auch vollständig eingedampft und das erhaltene Product alsdann durch Verreiben mit Spiritus und Decken mit Alkohol und Aether gereinigt werden. — Die arsensauren Albumosen sind gelbweisse Pulver, die im Wasser leicht löslich sind. Säurezusatz zu der wässerigen Lösung bewirkt kein Ausfallen des Salzes, während Schwefelwasserstoff Arsensulfid zur Abscheidung bringt. Der Arsengehalt beträgt bei Anwendung des käuflichen Witte-Peptons als Albumose z. B. etwa 7 Proc., etwa denselben Gehalt an Arsen besitzt das arsensaure Salz der Somatose, die wie das Witte-Pepton grösstentheils aus Albumosen des Fibrins besteht. — Arsensaure Salze von Albumosen, durch künstliche Verdauung von Glutin mit Pepsinsalzsäure gewonnen, zeigten einen Arsengehalt von beispielsweise etwa 5 Proc., während Albumosen, die durch Erhitzen von Glutin mit Salzsäure dargestellt wurden, als arsensaure Salze etwa 6 bis 8 Proc. Arsen enthielten, je nach der Dauer der Säureeinwirkung und der Concentration derselben bei der Darstellung dieser Albumosen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 135 307) werden 2 k Gelatine in etwa 10 *l* Wasser gelöst und mit 400 g Arsensäure mehrere Stunden im

Wasserbade erhitzt, bis die erst schleimig trübe Flüssigkeit sich in eine klare gelbe Lösung verwandelt hat. Nach Filtration wird die Lösung, wie im Hauptp. angegeben, weiter behandelt. Das Präparat ist ein gelbweisses Pulver mit ungefähr 6 Proc. Arsengehalt.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 135 308) wird 1 k Albumose in 5 *l* hochproc. Spiritus suspendirt und mit einer concentrirten wässerigen Lösung von 200 g Arsensäure längere Zeit digerirt. Das gebildete Albumosensalz wird abgesaugt und mit Alkohol und Aether gereinigt.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 135 309) werden 3 k Albumosen in 20 *l* Wasser gelöst, filtrirt und die Lösung, mit 600 g Arsensäure versetzt, bis etwa zur Hälfte eingedampft. Zur erkalteten Lösung gibt man dann Ammonsulfat oder eine gesättigte wässerige Lösung desselben, bis keine Ausscheidung mehr stattfindet, giesst die überstehende Lauge ab und entfernt die Reste derselben durch möglichst scharfes Absaugen. Das zurückbleibende Salz wird sodann durch Verreiben mit wässerigem Alkohol und nachfolgendem Decken mit hochproc. Spiritus und Aether gereinigt.

Zur Darstellung metallorganischer Verbindungen des Quecksilbers werden nach A. Lumière (D. R. P. Nr. 132 660) Natriumsalze der Mono-, Di-, Tri- oder Polysulfosäuren der Phenole und Naphtole mit Quecksilberoxyd gekocht, die vom überschüssigen Quecksilberoxyd abfiltrirte Lösung wird zwecks Isolirung der entstandenen Verbindungen eingedampft oder mit Alkohol gefällt. 298 Th. des Natriumsalzes der Phenoldisulfosäure, z. B. (entsprechend 1 Mol.)

$$C_6H_3 \begin{cases} OH \\ SO_3Na \\ SO_3Na \end{cases}$$

werden in 100 Th. Wasser gelöst und zum Kochen gebracht. In die Lösung wird ein kleiner Ueberschuss von gelbem, am zweckmässigsten frisch gefälltem Quecksilberoxyd etwa 216 Th. (auf 1 Mol. berechnet) nach und nach, und zwar in dem Maasse, als dasselbe von der Lösung aufgenommen wird, eingetragen. Nach etwa zweistündigem Kochen ist die Reaction beendet. Es wird von überschüssigem Quecksilberoxyd abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Krystallisation eingedampft.

Verfahren zur Herstellung schwermetallhaltiger Pankreaspräparate nach Chemische Fabrik Rhenania (D. R. P. Nr. 128 214 u. 131 640). Das Verfahren wird auf andere Schwermetalle als Silber angewendet. In Betracht kommen hauptsächlich Eisen, Wismuth, Quecksilber und Zink. Die erhaltenen Pankreatin-Metallverbindungen sind in Wasser unlöslich, durch Natriumbicarbonat bez. Chlornatrium können sie löslich gemacht werden.

Schwefelhaltige Jodfette der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 132 791) werden erhalten, wenn man in Mischungen aus Jod und Fetten (fetten Oelen) Schwefelwasserstoff

einleitet. Die geschwefelten Jodfette sind, da sie vom Organismus gut resorbirt werden, therapeutisch werthvolle Stoffe.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 135 043) wird das Verfahren auf freie ungesättigte Fettsäuren, z. B. auf Oelsäure und Leinölsäure, angewendet. Die Producte unterscheiden sich von denjenigen des Hauptpatents dadurch, dass sie wasserlösliche Salze zu bilden vermögen.

Zur Herstellung von haltbaren Jod- und Bromfetten wird nach E. Merck (D. R. P. Nr. 135 835) in 10 k Sesamöl unter kräftigem Rühren bei einer Temperatur von 5 bis 10° gasförmige Jodwasserstoffsäure eingeleitet, bis die Gewichtszunahme 1,1 k beträgt. Das erhaltene Rohproduct, in üblicher Weise gereinigt, liefert ein jodirtes Oel vom Aussehen des Sesamöles mit einem Gehalte von 10 Proc. Jod. Leitet man unter denselben Bedingungen Jodwasserstoff ein, bis zu einer Gewichtszunahme von etwas über 3 k, so erhält man ein 30proc. Jodfett. — In ein Gemisch von 10 k Schweinefett und 5 k trockenem Aether wird bei 0 bis 10° Bromwasserstoff eingeleitet, bis die Gewichtszunahme 1,1 k beträgt. Das erhaltene Bromfett ist vom Aussehen des Schweinefettes und hat einen Gehalt von 10 Proc. Brom.

Verfahren zur Trennung der bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle und ähnliche Kohlenwasserstoffe entstehenden Säuren in schwefelreiche und schwefelärmere Verbindungen der Ichthyol-Gesellschaft Cordes, Hermanni & Cp. (D. R. P. Nr. 127 505) ist dadurch gekennzeichnet, dass man das Säuregemisch mit organischen Basen neutralisirt und den in Wasser löslichen Theil der entstandenen Salze von dem unlöslichen trennt. — Oder man fällt die löslichen Salze des Säuregemisches mit Salzen organischer Basen. — Eine Lösung von 1 k des durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Seefelder Oel erhaltenen sulfonirten Products, das von beigemengter Schwefelsäure befreit ist, in 4 k Wasser wird mit etwa 300 g Anilin, die in Wasser suspendirt sind, versetzt und das überschüssige Anilin durch Einblasen von Wasserdampf möglichst entfernt. Nach einiger Zeit setzt sich am Boden des Gefässes ein dunkelbrauner Niederschlag ab. Die darüber stehende gelbbraune Flüssigkeit wird abgegossen und eingedampft. Als Rückstand hinterbleibt nach völligem Trocknen ein braungelbes, hygroskopisches Pulver von geringem Geruch und eigenartigem Geschmack.

Zur Herstellung leicht emulgirender Theeröle mittels Holzölen werden nach F. Boleg (D. R. P. Nr. 129 480) die nach Pat. 122 451 behandelten Mineral- und Theeröle mit ungefähr 50 bis 75 Th. Condenswasser mit oder ohne Zusatz von Gelatine oder einem anderen zweckdienlichen Klebstoff gemischt und die Mischungen so lange mit Druckluft bei erhöhter Temperatur (bis 125°) unter beständiger Erneuerung des verdampften Wassers behandelt, bis sie klar werden.

Verfahren zur Darstellung von in Wasser leicht löslichen beständigen Alkalisalzen der durch alka-

lische Hydrolyse des nativen Eiweisses entstehenden Spaltungsproducte, genannt Protalbinsäure und Lysalbinsäure, von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 129 031) besteht darin, dass man Albumin der alkalischen Hydrolyse unterwirft, die Producte in bekannter Weise durch Ansäuern und Filtriren von einander trennt, einerseits den Niederschlag, die Protalbinsäure, in überschüssigem Alkali auflöst, andererseits die Lösung, enthaltend die Lysalbinsäure, mit überschüssigem Alkali versetzt, die alkalischen Lösungen so lange dialysirt, bis das Diffusionswasser neutral reagirt und keine Mineralsalze mehr enthält, und schliesslich vorsichtig zur Trockne eindampft. — 100 Th. Albumin werden in eine Lösung von 15 Th. Aetznatron in 500 Th. Wasser unter Umrühren eingetragen und unter Ersatz des verdampfenden Wassers auf dem Dampfbade erwärmt. Das Albumin geht bis auf einen geringen flockigen Rest allmählich in Lösung. Die so erhaltene Flüssigkeit wird filtrirt und nach dem Erkalten so lange mit verdünnter Salpetersäure versetzt, als sich noch ein Niederschlag von Protalbinsäure bildet. Hierbei macht sich Gasentwickelung und Geruch nach Schwefelwasserstoff und anderen flüchtigen Substanzen bemerkbar. Die gefällte Protalbinsäure, die als Nitrat vorhanden ist, wird nach einigem Verweilen in der Flüssigkeit fest und wird von der in Lösung befindlichen Lysalbinsäure durch Filtration getrennt. Durch Zusatz von überschüssiger Natronlauge werden nun beide Säuren in die Natronsalze übergeführt, ebenso die gebundene und freie Salpetersäure, gelöster Schwefelwasserstoff und andere Nebenproducte, und hierauf der Dialyse gegen Wasser unterworfen. — Die unorganischen Natronsalze und sonstigen Verunreinigungen gehen hierbei in das Diffusionswasser über, während die Natriumsalze der beiden hochmolecularen Säuren im Dialysator verbleiben. Die Diffusion ist beendet, wenn im Aussenwasser nur mehr Spuren von Nitraten durch Diphenylamin nachweisbar sind. Aus den so gereinigten Lösungen werden die Natriumsalze der beiden Säuren durch Eindampfen oder Fällen der eingeengten Lösungen mit Alkohol in fester Form erhalten. — Das protalbinsaure Natrium enthält 2 bis 3 Proc. Na, das Salz der Lysalbinsäure etwa 5 Proc. — Zur Reindarstellung der Protalbinsäure wird diese aus ihren Salzen mit Essigsäure (Mineralsäuren sind für diesen Zweck weniger geeignet, da sie mit der Säure Salze bilden) ausgefällt, durch Diffusion gegen destillirtes Wasser von überschüssiger Essigsäure und essigsaurem Salz befreit und in vacuo bei 100° getrocknet.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 132 322) ersetzt man das Eiweiss durch Caseïn. 100 Th. Caseïn werden mit einer Lösung von 15 Th. Aetznatron in 500 Th. Wasser auf dem Wasserbade erhitzt, bis alles, bis auf einen geringen flockigen Rückstand, in Lösung gegangen ist. Die Lösung vollzieht sich noch rascher als bei Serum- und Eialbumin. Die so erhaltene alkalische Lösung unterscheidet sich von der aus den Albuminen erhältlichen dadurch, dass erstere beim Erkalten zu einer Gallerte erstarrt. Diese Gelatinirung ist durch ein an sich nur in geringer Menge

vorhandenes, stark aschehaltiges Spaltungsproduct bedingt, dessen nähere Untersuchung noch aussteht, und dessen Menge von der Reinheit des angewendeten Caseïns etwas abhängig ist. Eine Trennung des caseoprotalbin- und caseolysalbinsauren Natriumsalzes von diesem Körper mittels Filtration ist ausgeschlossen, dagegen gelingt die Trennung der Salze durch wiederholtes Auslaugen der Gallerte mit kaltem Wasser (in der Wärme löst sich auch die Gallerte). Letztere schrumpft beim Trocknen zu einer weissen, amorphen Masse zusammen, die auf Zusatz von Wasser wieder aufquillt. Das durch Auslaugen von letzterer Substanz getrennte Gemisch von caseoprotalbinsaurem und caseolysalbinsaurem Natrium wird nun mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure so lange versetzt, bis sich eine Trübung von ausfallender Caseoprotalbinsäure bemerklich macht, die Trübung durch Zusatz von wenig Alkali wieder beseitigt und die Lösung auf dem Wasserbade eingeengt. Aus der concentrirten Flüssigkeit wird die Caseoprotalbinsäure gefällt, in Natronlauge gelöst, zur Reinigung dialysirt und zur Trockne eingedampft.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 133 587) unterwirft man Albumosen oder deren Gemische, mit Ausnahme der Deuteroalbumosen, zur Gewinnung ihrer Alkalisalze in stark alkalischer wässeriger Lösung der Dialyse und dampft die dialysirte Lösung zur Trockne ein. 1 Th. Albumose, z. B. Pepton Witte, das aus Albumosen und wenig Pepton besteht, wird mit 6 Th. Wasser verrührt und dazu 2 Th. einer 25proc. Natronlauge gegeben. Nachdem Lösung bis auf einen geringen, flockigen Rest eingetreten ist, wird die Flüssigkeit so lange der Diffusion gegen Wasser unterworfen, bis sich in einer Probe des Dialysatorinhalts kein Chlor und im Aussenwasser keine freie Natronlauge mehr nachweisen lässt. (Die käuflichen Albumosen enthalten alle reichlich NaCl neben anderen Aschebestandtheilen.) Hierauf wird der filtrirte Dialysatorinhalt auf dem Wasserbade zur dickflüssigen Consistenz eingeengt und schliesslich in vacuo vollständig getrocknet. Man erhält so das Albumosenatriumsalz als spröde, blasige, gelbliche Masse mit einem Gehalte von 5 bis 6 Proc. Natrium. 100 g Protalbumose aus Fleisch werden unter Zusatz von 50 g Natronlauge, 25 Proc. NaOH in einer hinreichenden Menge Wasser gelöst und hierauf dialysirt, bis keine Natronlauge mehr im Dialysationswasser nachzuweisen ist. Man dampft alsdann den Dialysatorinhalt auf dem Wasserbade ein.

Verfahren zur Darstellung von Verbindungen des Acroleïns mit Stärke, Dextrin, Gummiarten oder Proteïnstoffen, mit Ausnahme von Gelatine und Leim, von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 129 884) ist gekennzeichnet durch die Behandlung dieser Körper mit Acroleïn in Form von Lösung oder Dampf bei gewöhnlichen Temperaturen. Es werden z. B. 3 k fein gepulverte Stärke mit so viel Wasser angerührt, dass durch Zusatz von 1 k 10proc. Acroleïnlösung (vgl. Pat. 109 053) ein Brei entsteht. Dieser wird nun in einem geschlossenen Gefässe unter fortgesetztem Rühren mehrere Tage stehen

gelassen. Hierauf wird abgesaugt, gepresst, erneut mit Wasser angerührt, filtrirt und so lange mit kaltem Wasser nachgewaschen, bis das ablaufende Wasser alkalische Silberlösung nicht mehr reducirt. Das Product wird dann getrocknet und gemahlen. Es stellt ein hellgelbes, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether unlösliches Pulver dar. Beim Kochen mit alkalischer Silberlösung wird dieselbe reducirt. — 3 k fein gepulvertes Dextrin werden mit wenig Wasser und 1 k 10proc. Acroleïnlösung zu einem Brei angerührt. Man lässt diesen nun unter fortgesetztem Rühren in geschlossenen Gefässen mehrere Tage stehen, filtrirt hierauf, wäscht einige Male mit Alkohol nach, presst und trocknet das Product. Man erhält auf diese Weise ein gelbes Pulver, welches in Wasser aufquillt und schwierig löslich ist. Beim Erwärmen mit alkalischer Silberlösung wird diese reducirt. — Alle diese Verbindungen wirken antiseptisch.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 131 399) lässt man Acroleïn bei erhöhter Temperatur auf diese Stoffe einwirken. Es wird z. B. 3 k fein gepulvertes Dextrin mit Wasser und 1 k 10proc. Acroleïnlösung zu einem Brei verrührt und dieser 10 bis 12 Stunden in geschlossenen Gefässen auf 100 bis 110° erhitzt. Der entstandene dicke Sirup wird zur Trockne eingedampft, gemahlen, mit Alkohol ausgezogen, hierauf erneut getrocknet und gemahlen. Man erhält ein intensiv gelbes Pulver, welches im Wasser leicht löslich ist und beim Erwärmen mit alkalischer Silberlösung diese sofort reducirt. — 3 k gepulvertes Caseïn wird mit Wasser und 1 k 10proc. Acroleïnlösung zu einem Brei angerührt, und dieser 12 bis 15 Stunden in geschlossenen Gefässen auf 110 bis 115° erhitzt, nach dem Erkalten wird abgesaugt, getrocknet und gemahlen, hierauf so lange mit kaltem Wasser behandelt, bis dasselbe alkalische Silberlösung nicht mehr reducirt. Das erneut gepresste und getrocknete Product wird alsdann gemahlen. Es stellt ein bräunliches, in Wasser schwer lösliches Pulver dar, welches beim Kochen mit alkalischer Silberlösung diese sofort reducirt.

Verfahren zur Darstellung einer Formaldehyd-Caseïnverbindung von E. L. Doyen (D. R. P. Nr. 136 565) ist dadurch gekennzeichnet, dass man pulverförmiges Caseïn nach Digestion mit Formaldehydlösung trocknet, mit verdünnter Alkalilauge behandelt und längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirter Formaldehydlösung digerirt. Man digerirt 1 k pulverförmiges Caseïn des Handels während 24 Stunden mit einer Lösung von 250 cc 40proc. Formaldehydlösung in 2,25 k Wasser. Das abgesetzte feste Product wird getrocknet und gepulvert, und dies Pulver in 4 *l* Wasser, welchem 50 g Natronlauge beigefügt sind, gebracht. Nach 24 Stunden wird die Flüssigkeit decantirt, und dann 2 *l* Wasser und 500 cc einer concentrirten 40proc. Formaldehydlösung zugefügt. Das Caseïn wird in dieser Lösung 8 bis 10 Tage lang digerirt, alsdann die Flüssigkeit decantirt und der Rückstand in einem grossen Gefäss, welches 20 *l* Wasser mit 100 g Natronlauge enthält, gewaschen. Hierauf wird die Flüssigkeit

decantirt und der Rückstand mit destillirtem Wasser gewaschen und endlich getrocknet.

Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Caseïns mit Monocalciumphosphat von J. R. Hatmaker (D. R. P. Nr. 137 000) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Monocalciumphosphat zweckmässig in Sirupconsistenz mit Caseïn vermischt und das Product nach erfolgter Einwirkung trocknet. 100 Th. Monocalciumphosphat werden mit Wasser auf etwa Sirupconsistenz gebracht und mit ungefähr 10 bis 15 Th. trockenen Caseïns versetzt. Das Gemisch wird hierauf zwischen Mühlsteinen vermahlen. Die erhaltene Masse ist flüssig oder breiartig von gleichmässiger Consistenz; sie wird auf irgend eine geeignete Art, z. B. bei einer niedrigen Temperatur im Vacuum oder unter gewöhnlichem Druck auf einer Fläche, welche auf eine geeignete Temperatur erhitzt wird, getrocknet. Das erhaltene trockene Product kann alsdann zu einem feinen Pulver zermahlen werden. Die so erhaltene Verbindung ist praktisch beständig und nicht hygroskopisch und stellt ein rein weisses Pulver dar. Sie kann als saurer Bestandtheil von Backpulvern und für andere Zwecke Verwendung finden.

Zur Darstellung eines Nährpräparats, welches eine Verbindung von Hämoglobintannin mit Pepsinsalzsäure enthält, wird nach H. Stern (D. R. P. Nr. 132 510) mit Pepsinsalzsäure versetztes frisches Blut mit 96proc. Alkohol, dem etwa 10 Proc. Tannin zugesetzt sind, gefällt. 6 *l* frisches Ochsenblut werden mit 40 g einer 38proc. Salzsäure, in denen 6 g Pepsin gelöst sind, versetzt. Man lässt 2 Stunden stehen und fügt dann unter Rühren eine 10proc. Lösung von Gerbsäure in 96proc. Alkohol hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Letzterer wird nach dem Absitzen abgepresst und ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Das neue Product bildet ein hellgraues Pulver, das in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Zur Darstellung von mit Brom bez. Jod ausgiebig substituirten Eiweisskörpern ersetzt man nach L. W. Gans (D. R. P. Nr. 129 299) in dem Verfahren des Pat. 116 881 die Fluormetalle durch Brom- bez. Jodmetalle. — Beispiel I. 1 k Albumin wird in 30 *l* Wasser gelöst, 200 g Bromkalium zugefügt und mit einem Strom von 20 Ampère 12 Stunden lang elektrolysirt. Die Flüssigkeit muss dabei gut gerührt werden. Man säuert darauf mit Schwefelsäure gut an und filtrirt das ausgeschiedene Bromalbumin ab, wäscht es mit Wasser, Alkohol und Aether und trocknet bei gelinder Wärme. Das Product löst sich in frisch gefälltem Zustande in Wasser, aber schwieriger als nichtsubstituirtes Albumin. Durch das Trocknen wird es noch schwerer löslich, wird aber von Soda leicht aufgenommen und durch Säuren wieder gefällt. Gelbliches Pulver; Bromgehalt 6,7 Proc. — II. 1 k Caseïn wird in 20 k Wasser unter Zusatz der erforderlichen Menge Soda gelöst und nach Zugabe von 300 g Bromkalium ein Strom von 10 Ampère während 30 Stunden hindurchgeleitet. Sobald die Lösung sich dauernd dunkel färbt und Geruch nach freiem Brom auftritt, ist die

Elektrolyse beendet. Man macht mit Natronlauge vorübergehend stark alkalisch und säuert dann sofort mit Essigsäure an. Das ausgefällte Bromcaseïn wandelt man nach dem Auswaschen zweckmässig durch Eindampfen mit der erforderlichen Menge Soda bei möglichst niederer Temperatur in das Natronsalz um, welches sich durch Waschen mit Spiritus leicht reinigen lässt und ein fast völlig weisses Pulver bildet, dessen Bromgehalt etwa 4,8 Proc. beträgt; es ist in Wasser leicht löslich und wie das Natronsalz der Muttersubstanz durch Säuren aus dieser Lösung fällbar. — III. 2 k Fleischalbumose, durch Erhitzen von entfettetem Fleisch mit Wasser unter Druck in bekannter Weise erhalten, kommen mit 60 *l* Wasser und 1/4 k Natriumbicarbonat in ein emaillirtes Gefäss, welches mit Rührer versehen ist. In dasselbe taucht eine Thonzelle, welche 6 *l* 10proc. Bromnatriumlösung enthält. Letztere wird mit dem negativen, die Albumoselösung mit dem positiven Pol eines elektrischen Stromkreises verbunden. Die Stromstärke betrage 20 Ampère während 36 Stunden. Dann wird die Thonzelle herausgenommen und die Reactionslösung schwach mit Essigsäure angesäuert. Durch Zusatz von Alkohol wird die Fällung noch stark vermehrt. Es resultirt eine Bromalbumose, welche 4 bis 5 Proc. Brom enthält. — IV. 1 k Albumin wird in 25 *l* Wasser gelöst und diese Lösung nach Zusatz von 150 g Jodkalium mit einem Strom von 6 Ampère während 48 Stunden elektrolysirt. Gelindes Umrühren während der Operation ist vortheilhaft. Abscheidung und weitere Verarbeitung des Jodalbumins erfolgt genau wie beim Bromalbumin. Jodgehalt des Präparats 7,1 Proc. — V. 1 k Caseïn wird unter Zusatz von Soda in 15 *l* Wasser gelöst, 500 g Jodnatrium zugegeben und nun ein Strom von etwa 25 Ampère während 12 Stunden eingeleitet. Die sich ausscheidenden Klumpen von Caseïn und Jodcaseïn müssen durch häufiges Rühren und Zerdrücken wieder in Lösung gebracht werden. Durch Zusatz einer Säure wird das Jodcaseïn gefällt und auf dem Filter oder durch Dialyse ausgewaschen. Es enthält 9 bis 10 Proc. Jod und gleicht in seinen äusseren Eigenschaften durchaus dem nicht substituirten Ausgangsproduct.

Zur Darstellung von Verbindungen der albumosen- und peptonartigen Spaltungsproducte der Proteïnstoffe mit aromatischen Körpern erhitzt man nach Zühl & Eisemann (D. R. P. Nr. 129 238) die Proteïnstoffe mit ein- oder mehrwerthigen Phenolen oder aromatischen Aminen, event. mit einem Lösungsmittel und unter Druck auf Temperaturen über 150°. Beispiel I. 500 g Albumin werden mit 1 k Phenol gekocht, bis klare Lösung eintritt. Die Reactionsmasse wird in 3 k Alkohol gelöst und die Lösung in dünnem Strahl in 8 k Aether gegeben. Die sich anfangs flockig ausscheidende Masse ballt sich zu einem zähen Brei zusammen. Man wiederholt die Operation mehrere Mal und löst das Product in Alkohol, den man auf dem Wasserbade im Vacuum verdampft. Es bleibt eine feine lamellöse Masse zurück. — II. 500 k Caseïn und 1 k Anilin werden etwa 5 Stunden im Autoclaven über den Siedepunkt des Anilins erhitzt. Die

Reaction ist beendet, wenn eine homogene Masse entstanden ist. Diese Masse wird in gleicher Weise behandelt wie beim Ausführungsbeispiel I. Es entsteht gleichfalls eine lamellöse, etwas hygroskopische Substanz. — III. 100 g Albumim und 200 g Guajacol werden etwa 5 Stunden auf etwa 200° erhitzt und die Masse wie unter I. behandelt. Es bleibt, aus alkoholischer Lösung im Vacuum verdampft, eine braune lamellöse Substanz zurück. — IV. 300 g Glutin und 800 g Anilin werden wie unter II. und III. behandelt. Man erhält eine braune lamellöse Masse. — V. 100 g Albumin und 200 g Resorcin werden wie unter II., III. und IV. behandelt. Der entstehende Körper unterscheidet sich äusserlich nur durch seine dunklere Färbung. — VI. 100 g Albumin und 200 g Sulfanilsäure werden bis über den Siedepunkt erhitzt und wie in den vorherigen Ausführungsbeispielen behandelt. Es entsteht eine gelbbraune lamellöse Masse. — VII. 100 g Albumin und 200 g Benzidin werden auf 200 bis 250° erhitzt und wie vorher angegeben behandelt. Man erhält eine dunkelblaue lamellöse Masse.

Zur Herstellung eines nahrhaften, gegen äussere Einflüsse unempfindlichen Blutpräparats wird nach Chemische Fabrik Zwönitz (D. R. P. Nr. 135 351) gereinigtes, mit Aether vermischtes Arterienblut des Rindes unter Hinzufügung eines Malzauszuges bei 40° im Vacuum eingedampft. Der Aether wirkt hierbei keimtödtend, während der Malzauszug, eine Reduction des Oxyhämoglobins zu Hämoglobin verhütend, die Bildung von Oxyhämoglobinmaltose bewirkt.

Entfärbtes Eiweiss. Nach W. Holtschmidt (D. R. P. Nr. 125 621) wird das Verfahren des Hauptpat. 114 412 in der Weise abgeändert, dass das Kaliumpermanganat und die betreffende Säure der zu entfärbenden eiweisshaltigen Flüssigkeit in gemeinsamer Lösung zugesetzt werden. An Stelle von Kaliumpermanganat können auch andere wasserlösliche Permanganate, z. B. Natriumpermanganat, verwendet werden; auch kann man das Verfahren auf bereits gefällte, noch ungetrocknete Einweissstoffe ausdehnen.

Zur Herstellung gegen saure Flüssigkeiten widerstandsfähiger Proteïntannate werden nach Hell & Cp. (D. R. P. Nr. 126 806) Eiweisslösungen und Keratinlösungen mit einander vermischt und mittels Gerbsäurelösung gefällt; oder man digerirt Tannineiweiss mit Keratinlösung.

Zur Gewinnung eines Gehirnbestandtheiles werden nach C. Zerbe (D. R. P. Nr. 127 351) 9 frische Ochsenhirne zerkleinert und in Aether eingetragen. Die entstandene Blutschicht wird vom Aether, der sich allmählich gelb färbte, abgetrennt; der Aether wird erneuert, bis er farblos bleibt, was durch eine dreimalige Erneuerung erreicht wurde. Die erhaltenen Aetherextracte werden zusammengeschüttet und bis auf etwa 3 *l* eingeengt, worauf die gleiche Menge Aceton zugesetzt wird; es fällt eine festweiche Masse aus, während die Aetheracetonlösung fast farblos wird. Die Fällung wird wieder in Aether

eingetragen, wobei sie sich unter Hinterlassung eines weissen Restes löst. Die so gewonnene Aetherlösung wird mit gleich viel Alkohol versetzt; es fallen gelblich weisse Flocken aus, welche in der Hauptsache aus der zu gewinnenden Substanz bestehen. Dieselben werden im Vacuum unter Lichtabschluss getrocknet und liefern etwa 42 g Substanz. Durch Behandeln des Productes mit Aether, Chloroform oder Benzol kann man eine geringe Menge einer nur aufquellbaren Substanz (die oben erwähnte Verunreinigung) ausscheiden. — Das Product oder seine Lösung sollen medicinische Verwendung finden.

Gegen die Magenverdauung widerstandsfähiges Pankreaspräparat. Nach F. Thomas und W. Weber (D. R. P. Nr. 128419) werden wider Erwarten die Pankreasenzyme durch Gerbsäure nicht geschädigt. Die Fällung, welche Gerbsäure in Pankreassaft hervorbringt, hat daher ihre Fermentwirkung nicht eingebüsst. Das Product geht unzersetzt durch den Magen hindurch und entfaltet erst im Darm seine verdauende Wirkung. — Man kann entweder so verfahren, dass man Pankreatin in Wasser aufschwemmt und das Ganze durch Gerbsäure fällt, oder dass man eine schwach alkalisch gemachte Pankreatin-Aufschwemmung mit einer Tanninlösung vermischt und das Ganze durch eine andere Säure fällt.

Verfahren zur aseptischen Gewinnung kräftig wirkender Pankreasdrüsen-Präparate derselben (D. R. P. Nr. 129168). Das eiweisslösende Enzym der Pankreasdrüse, das Trypsin, ist durch Salicylsäure fällbar, aber ein Säureüberschuss vernichtet das Enzym. Man verwendet deshalb vortheilhafter statt der freien Säure deren Salze und fällt dann erst mit einer stärkeren Säure. Man versetzt z. B. einen wässerigen Pankreatin-Auszug mit salicylsaurem oder benzoësaurem Natrium und fällt mit Essigsäure aus. Der Niederschlag wird gewaschen, abgepresst und getrocknet. Durch Alkali-Zusatz erhält man ein wasserlösliches Präparat.

Verfahren zur Darstellung des die Blutgerinnung aufhebenden Bestandtheiles des Blutegels. Nach C. Jacobj (D. R. P. Nr. 136103) werden zerkleinerte Egelköpfe in bekannter Weise extrahirt, die Auszüge vom Eiweisse befreit und durch Dialyse entsalzt. Aus dieser Lösung wird die wirksame Substanz durch Eindampfen zur Trockne oder durch Ausfällung mittels Alkohols in fester Form gewonnen.

Um bakteriolytische Bakterienproducte mit Eiweissstoffen zu verbinden wird nach R. Emmerich (D. R. P. Nr. 133468) die Lösung der aus Bakterienculturen gewonnenen bakterientödtenden Stoffe auf etwa 38° erwärmt und mit 2 bis 5 Proc. fein zertheilter Milzmasse versetzt. Diese Mischung wird eine Stunde lang bei 38° digerirt, während man 0,3 bis 0,4 Proc. kohlensaures Kali (in 20proc. Lösung) zufliessen lässt. Zur Conservirung wird 0,15 bis 0,20 Proc. Trikresol zugesetzt und noch zwei Stunden digerirt. Die Milzmasse löst sich dabei allmählich auf. Nach Entfernung bindegewebiger

Reste ist das Präparat verwendungsfähig. Es wirkt heilend und immunisirend.

Gewinnung der wirksamen Substanz der Nebenniere. Ein in bekannter Weise aus Nebennieren gewonnener und gereinigter wässeriger Auszug wird nach J. Takamine (D. R. P. Nr. 131 496) bei Luftleere eingedunstet, bis die Flüssigkeit etwa 1,1 als spec. Gew. zeigt. Die Lösung wird bis zur stark alkalischen Reaction mit einer etwa 30proc. Lösung eines kaustischen Alkalis versetzt. Darauf fügt man eine dem halben Moleculargewicht des verwendeten Alkalis entsprechende Menge von Chlorammonium hinzu. Nach einiger Zeit scheidet sich die wirksame Substanz in Krystallen aus. Statt des Aetzalkalis nebst Chlorammonium kann man concentrirtes Ammoniakwasser allein benutzen. Die so dargestellte Substanz wird Adrenalin oder Adrenin genannt[1]).

Herstellung eines medicinischen Schutzkörpers. Füttert man nach E. Merck (D. R. P. Nr. 131 495) Hunde einige Zeit mit fast fleischloser Kost, entfernt ihnen dann die Schilddrüse, fährt noch einige Zeit mit der genannten Kost fort und geht nach und nach zur reinen Fleischnahrung über, so kann man aus dem Blutserum dieser Hunde einen Schutzstoff gewinnen, welcher gegen Myxoedem, Kretinimus und andere geistige Erkrankungen wirksam ist. Die Patentschrift gibt noch einige andere, ähnliche Wege an, welche zu demselben Ziele hinführen.

Herstellung eines Heilserums gegen Zuckerkrankheit u. dgl. nach E. Merck (D. R. P. Nr. 131 648). Spritzt man Hunden Nebennierensaft in steigenden Dosen subcutan ein, so bildet sich in deren Blut ein Schutzstoff, welcher gegen Zuckerkrankheit verwendet werden kann.

Herstellung eines Schutzserums nach E. Merck (D. R. P. Nr. 132 608). Füttert man Hunde mit Schilddrüsen in allmählich steigenden Mengen, so bildet sich in ihrem Blute ein Schutzstoff, welcher gegen die bei ungenügender Function der Schilddrüse auftretenden Krankheiten, z. B. Morbus Basedowii, verwendet werden kann.

Saccharin. Nach der Nachweisung über die Production von künstlichen Süssstoffen bestanden während des Betriebsjahres 1901/1902 in den Provinzen Brandenburg, Hessen-Nassau, Rheinland und im Königreich Sachsen je 1 Fabrik, in der Provinz Sachsen 2, zusammen also 6 Fabriken, welche Süssstoffe (Saccharin, Dulcin, Zuckerin, Sykose und Sykorin) herstellten und im

1) Nach Eichengrün (Z. angew. 1902) ist eine Wendung eingetreten auf dem Gebiete der Organotherapeutica, für die die endgültige Verurtheilung der Schilddrüsenpräparate auf dem diesjährigen Chirurgencongresse — d. h. der Präparate, welchen gegenüber der endlosen Reihe von Extracten und Zubereitungen aus all den übrigen Organen und Drüsen des thierischen Körpers bis jetzt zweifellos die grösste Bedeutung beizulegen war — ein definitives Fiasco bedeutet, so dass dieser so überaus üppig blühende, um nicht zu sagen wuchernde Zweig der Arzneimittelsynthese zweifellos bald verdorren wird.

Ganzen 174 777 k erzeugt haben. In den letzten 7 Betriebsjahren belief sich diese Production

im Jahre 1895/1896	in 3 Fabriken	auf	33 528 k
„ „ 1896/1897	„ 4 „	„	34 682 „
„ „ 1897/1898	„ 5 „	„	78 363 „
„ „ 1898/1899	„ 6 „	„	146 206 „
„ „ 1899/1900	„ 6 „	„	159 383 „
„ „ 1900/1901	„ 6 „	„	189 734 „
„ „ 1901/1902	„ 6 „	„	174 777 „

Soweit Zahlen über die Einfuhr und Ausfuhr von Süssstoffen vorliegen, seien auch diese hier wiedergegeben.

	Einfuhr	Ausfuhr
1899/1900	16 770 k	64 200 k
1900/1901	53 600 „	40 200 „
1901/1902	47 000 „	55 400 „

Sieht man von etwaigen Vorräthen ab, die zu Beginn oder am Schluss des Betriebsjahres vorhanden gewesen sein mögen, so belief sich der Inlandsverbrauch (Erzeugung plus Einfuhr minus Ausfuhr)

im Jahre 1899/1900	auf 111 953 k
„ „ 1900/1901	„ 203 134 „
„ „ 1901/1902	„ 166 377 „

Das neue Gesetz über den Verkehr mit Süssstoffen wird am 1. April 1903 in Kraft treten [1]).

Aetherische Oele und Riechstoffe.

Darstellung von Homologen des Jonons. Nach Haarmann & Reimer (D. R. P. Nr. 127 424) ist in dem Pat. 75 120 gezeigt, dass man in dem Verfahren des Pat. 73 089 (J. 1894, 727) das Aceton durch seine Homologen ersetzen kann und dadurch zu den Homologen des Jonons gelangt. Man condensirt darnach Citral mit homologen Acetonen durch alkalische Agentien und wandelt die erhaltenen Condensationsproducte durch Kochen mit verdünnten Säuren in die Homologen des Jonons um. Es hat sich nun gezeigt, dass der zweite Theil dieses Verfahrens vortheilhaft durch Einwirkung von concentrirten Säuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w. in der Kälte auszuführen ist, ähnlich wie dies schon für die Inversion des Pseudojonons bekannt ist. Das Arbeiten mit concentrirten Säuren in der Kälte ergibt eine bedeutende Vereinfachung des Verfahrens. Es hat sich ferner gezeigt, dass, während nach dem Verfahren des Pat. 75 120 meist Gemische von Isomeren der homologen Jonone gewonnen werden, man mit Hilfe von concentrirten Säuren zu einheitlichen Producten gelangen kann, welche entweder der α-Reihe oder der β-Reihe angehören, und zwar hat sich ergeben, dass durch concentrirte Schwefelsäure Stoffe entstehen, welche im Wesentlichen aus den homologen β Jononen bestehen, während mit concentrirter

1) Vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, Bd. 2, organischer Theil, S. 51 (Leipzig 1902).

Phosphorsäure, Ameisensäure u. s. w. in der Hauptsache Derivate der α-Reihe erhalten werden. Das Vorliegen von Verbindungen der α-Reihe oder der β-Reihe wird dadurch erwiesen, dass die mit concentrirter Phosphorsäure, Ameisensäure u. s. w. darzustellenden homologen Jonone bei der Aboxydation auf die Isogeronsäure (Semicarbazon 198° Schmelzp.), die mit concentrirter Schwefelsäure dargestellten Verbindungen der β-Reihe aber auf die Geronsäure (Semicarbazon 164° Schmelzp.) zurückzuführen sind (Ber. deutsch. 33, 3708). — Beispiel I. Pseudomethyljonon aus Citral und Methyläthylketon wird unter guter Kühlung in 4 bis 5 Th. Schwefelsäure von 70 bis 100 Proc. eingetragen, so dass die Temperatur 0° nicht übersteigt. Nach kurzer Einwirkung giesst man die Masse in Wasser und reinigt das abgeschiedene bez. mit Aether extrahirte Oel durch Wasserdampfdestillation und Rectification im Vacuum oder auf bekannte Weise mit Hilfe eines substituirten Ammoniaks. β-Methyljonon Kp. 20 mm 140 bis 155° (uncorr.) spec. Gew. bei 20° 0,935 bis 0,938. — II. Bei Verwendung von Phosphorsäure 1,75 spec. Gew. kann man die Temperatur auf etwa 30° steigen lassen, verfährt aber im Uebrigen in gleicher Weise wie in Beispiel I. Das α-Methyljonon siedet unter 20 mm (uncorr.) bei 140 bis 155°, durch das Semicarbazon gereinigt, Kp. 20 mm 140 bis 150°, spec. Gew. bei 20° 0,925 bis 0,931. — III. Das aus Citral und Methylisopropylketon zu erhaltende Pseudodimethyljonon wird durch Eintragen in concentrirte Säuren in der Kälte in das Dimethyljonon umgelagert. Im Einzelnen verfährt man wie in Beispiel I oder II. Dimethyljonon siedet unter 20 mm Druck zwischen 145 bis 160°, und zwar reines α-Dimethyljonon Kp. 20 mm 150 bis 155° (uncorr.), reines β-Dimethyljonon Kp. 20 mm 155 bis 160° (uncorr.). — Bei Verwendung concentrirter Ameisensäure, welche dieselben Producte wie concentrirte Phosphorsäure liefert, empfiehlt es sich, die in der Kälte hergestellte Mischung kurze Zeit auf dem Wasserbade zu erwärmen.

Das fernere Zusatzpat. (D. R. P. Nr. 129 027) betrifft eine Abänderung des durch Pat. 73 089 bekannten Verfahrens zur Darstellung von Jonon, darin bestehend, dass man die Umwandlung des Pseudojonons mit Hilfe concentrirter Phosphorsäure unter Vermeidung stärkerer Erwärmung bewirkt, zu dem Zwecke, ein ganz oder im Wesentlichen aus α-Jonon bestehendes Jonon zu erhalten. — 1 Th. Pseudojonon wird unter Vermeidung stärkerer Erwärmung in 4 bis 5 Th. concentrirter Phosphorsäure unter Umrühren eingetragen, die Mischung nach kurzer Einwirkung bei etwa 30° in Wasser gegossen und aus der öligen Masse das Jonon durch Wasserdampfdestillation, fractionirte Destillation oder mit Hilfe eines substituirten Ammoniaks (wie z. B. Hydrazinbenzolsulfosäure) auf bekannte Weise isolirt. — Als Ersatz für concentrirte Phosphorsäure kann auch eine solche von 1,70 bis 1,75 spec. Gew. verwendet werden.

Das fernere Zusatzpat. (D. R. P. Nr. 132 222) betrifft die Abänderung desselben Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umwandlung des Pseudojonons in Jonon mit Hilfe oxydirend wirkender

Säuren, wie Salpetersäure oder Chromsäure, in verdünntem Zustande bewirkt. — Beispiel I. Eine Mischung von 200 Th. Pseudojonon (Sp. 12 mm 138 bis 155), 100 Th. Salpetersäure (1,185) und 900 Th. Wasser wird mehrere Tage in lebhaftem Sieden erhalten, dann das Oel mit Wasserdampf übergetrieben, durch fractionirte Destillation oder mit Hilfe eines substituirten Ammoniaks (wie z. B. Hydrazinbenzolsulfonsäure u. s. w.) das Jonon auf bekannte Weise isolirt. — II. 200 Th. Pseudojonon, 400 Th. Natriumsulfat und 1000 Th. Wasser, welchem 10 Th. Chromsäure zugesetzt sind, werden lebhaft gekocht und der Masse von Zeit zu Zeit, wenn die saure Reaction etwas nachlässt, je weitere 10 Th. Chromsäure zugefügt, so dass im Ganzen etwa 100 Th. verbraucht werden. Nach mehreren Tagen wird die Reaction unterbrochen, das Oel mit Wasserdampf übergetrieben und das Jonon auf bekannte Weise isolirt.

Ferneres Zusatzpat. (D. R. P. Nr. 133 563). Pseudojonon wird durch Kochen mit verdünnter Ameisensäure ebenso wie mit verdünnten Lösungen von anderen Säuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Salpetersäure, Salzsäure u. dgl., in ein J o n o n übergeführt, welches aus einem Gemenge von α-Jonon und β-Jonon besteht (Ber. deutsch. 31, 847). Während man ferner durch concentrirte (70 bis 100proc.) Schwefelsäure in der Kälte aus Pseudojonon ein im Wesentlichen aus β-Jonon bestehendes Jonon gewinnt, wird durch concentrirte Phosphorsäure dagegen ein wesentlich oder ganz aus α-Jonon bestehendes Jonon erhalten. Diese von der Schwefelsäure abweichende Wirkungsweise bleibt nun aber nicht auf die Phosphorsäure allein beschränkt, sondern tritt auch bei anderen concentrirten Säuren, z. B. der concentrirten Ameisensäure, ein. Um diese Reaction mit der concentrirten Ameisensäure zu bewirken, ist es erforderlich, die Mischung des Pseudojonons mit der Säure kurze Zeit gelinde zu erwärmen. — Pseudojonon mischt sich mit concentrirter Ameisensäure ohne Wärmeentwickelung. Erwärmt man aber die Mischung aus 1 Th. Pseudojonon und etwa 3 bis 5 Th. Ameisensäure kurze Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich alsbald ein Jonon ab, welches nur sehr geringe Spuren von β Jonon enthält. Man giesst die Mischung in Wasser und reinigt das abgeschiedene Jonon auf übliche Weise durch fractionirte Destillation im Vacuum oder mit Wasserdampf, oder auch mit Hilfe eines substituirten Ammoniaks.

Das fernere Zusatzpat. (D. R. P. Nr. 134 672) betrifft die weitere Ausbildung des im Pat. 73 089 beschriebenen Verfahrens zur D a r s t e l l u n g v o n J o n o n, darin bestehend, dass Citral und Aceton durch Erhitzen auf höhere Temperatur condensirt werden. Man erhitzt 60 Th. Citral beliebiger Herkunft oder die entsprechende Menge eines Citral enthaltenden Oeles mit 50 Th. Aceton 5 bis 10 Stunden auf 165 bis 175° (z. B. im Autoclaven). Aus der Reactionsmasse destillirt man zunächst das überschüssige Aceton ab, isolirt sodann durch weiteres Fractioniren oder auf sonst bekannte Weise, z. B. mit Natriumbisulfit, das Citral und siedet endlich das gebildete Pseudojonon im Vacuum über.

Es bilden sich bei dieser Darstellungsweise nur sehr geringe Mengen höherer Condensationsproducte. Das wiedergewonnene Citral kann direct zu einer neuen Operation verwendet werden. — Die Condensation kann in gleicher Weise auch unter Zusatz von Alkohol vollzogen werden.

Verfahren zur Trennung von Jonon und Janthon von Haarmann & Reimer (D. R. P. Nr. 127831) besteht darin, dass man ersteres an p-Hydrazinbenzolsulfonsäure oder ein anderes alkalilösliches substituirtes Ammoniak bindet und aus der alkalischen Lösung das Janthon von dem entstandenen Condensationsproduct des Jonons durch Ausäthern trennt, worauf das Jonon aus dem Condensationsproduct durch Behandlung mit Säuren regenerirt werden kann. — 100 Th. rohes Janthon werden mit einer schwach angesäuerten Lösung von 100 Th. p-Hydrazinbenzolsulfonsäure und 50 Th. Natriumcarbonat in 100 Th. Wasser 10 Stunden geschüttelt. Die Masse wird dann mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht, mit Aether durchgeschüttelt und, falls sich dabei eine Emulsion bilden sollte, mit Ammonsulfat in kleinen Antheilen versetzt, bis der Aether sich gut abtrennen lässt. Sodann wird 10- bis 12mal mit Aether ausgeschüttelt. Beim Absieden des Aethers bleibt das jononfreie Janthon zurück, das durch Rectification im Vacuum weiter gereinigt werden kann. Aus der wässerigen Flüssigkeit wird nach Zusatz einer Säure, z. B. von 150 Th. Phtalsäure oder Phtalsäureanhydrid, das Jonon im Wasserdampfstrom abgespalten. — An Stelle der p-Hydrazinbenzolsulfosäure können ohne wesentliche Aenderungen der Versuchsbedingungen auch andere substituirte Ammoniake, wie die isomeren Hydrazinbenzolsulfosäuren, die verschiedenen Hydrazinbenzoësäuren u. s. w. verwendet werden. — Das gereinigte Janthon bildet ein hellgelbes Oel, welches unter 15 mm Druck bei 162 bis 172° (uncorr.) siedet, bei 22° ein specifisches Gewicht von etwa 0,943 und einen Brechungsindex von etwa 1,5376 zeigt. Das vom Jonon befreite Janthon riecht nicht mehr nach Veilchen. Es kann gleichwohl in der Parfümerie als Füllmittel Verwendung finden.

Darstellung von β-Jonon. Nach Haarmann & Reimer (D. R. P. Nr. 133145) ist bekannt, dass sich gewisse Substitutionsproducte des Acetons, wie Acetessigester, Acetylaceton u. A. unter Rückbildung von Aceton spalten lassen. Das Gleiche gilt auch von analogen Derivaten anderer Ketone. So wurde im Pat. 126959 (J. 1901, 249) nachgewiesen, dass die β-Jononcarbonsäure durch Ketonspaltung in β-Jonon übergeführt werden kann. — Es hat sich nun herausgestellt, dass ebenso wie β-Jononcarbonsäure auch das dem Acetylaceton entsprechende Derivat des Jonons, das Acetyljonon, welches man nach dem Verfahren des Pat. 126960 gewinnen kann, durch geeignete Mittel in Jonon und Essigsäure zerlegt wird.

$$C_9H_{15}CH:CH.CO.CH_2.CO.CH_3 + H_2O$$
$$= C_9H_{15}CH:CH.CO.CH_3 + CH_3CO.OH.$$

Als geeignet hierfür haben sich sowohl die Alkalien als auch verdünnte Säuren erwiesen. — Acetyljonon wird z. B. mit dem 4fachen

Volumen einer gesättigten Lösung von Barythydrat, in welcher überdies noch etwas festes Barythydrat suspendirt ist, 8 bis 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Man kann auch der Masse etwas Alkohol zufügen und z. B. auf 20 Th. Acetyljonon 20 Th. Barythydrat, 50 Th. Alkohol und 100 Th. Wasser verwenden. Das Barythydrat ist ferner durch andere alkalische Agentien, wie Aetzkali u. s. w., zu ersetzen. Man trennt das Oel auf übliche Weise von der wässerigen oder alkoholisch wässerigen Lauge und scheidet das gebildete Jonon durch fractionirte Destillation, im Vacuum, mit Wasserdampf oder auch durch Schütteln mit Hydrazinbenzolsulfosäure aus der Reactionsmasse ab. Das unverändert gebliebene und wiederzugewinnende Acetyljonon kann wiederum als Ausgangsmaterial verwendet werden, so dass man auf diese Weise das ganze Acetyljonon in Jonon überführen kann. Die Umwandlung von Acetyljonon in Jonon erfolgt, wie erwähnt, auch durch verdünnte Säuren, zu welchem Ende man das Acetyljonon mit der etwa zehnfachen Menge verdünnter Schwefelsäure mehrere Stunden erhitzt, dann mit Wasser wäscht und wie oben beschrieben verarbeitet. — Das aus dem Acetyljonon abzuspaltende Jonon besteht im Wesentlichen aus β-Jonon. In Folge der Zersetzlichkeit des Acetyljonons durch verdünnte Säuren enthält das gemäss Pat. 126 960 hergestellte Acetyljonon zuweilen schon eine Beimengung von Jonon.

Darstellung von Jononderivaten. Nach Haarmann & Reimer (D.R.P.Nr. 133 758) gelangt man nach Pat. 116 637 (J. 1901, 271) durch Condensation von Cyclocitral und Aceton mit Hilfe von alkalischen Mitteln zum Jonon (vgl. Ber. deutsch. 33, 3722). In gleicher Weise wie das Aceton selbst lassen sich nun auch die homologen und substituirten Acetone mit Cyclocitral condensiren unter Bildung der entsprechenden homologen oder substituirten Jonone. Geht man hierbei von einem rohen, aus einem Gemisch von α- und β-Cyclocitral bestehenden Aldehyd aus, so erhält man ebenso wie nach dem Verfahren des Pat. 75 120 Gemische von Isomeren der homologen Jonone. Verwendet man dagegen nur ein einzelnes der beiden isomeren Cyclocitrale, so erhält man die einzelnen entweder der α-Reihe oder der β-Reihe angehörenden Isomeren der betreffenden homologen Jonone. — Die auf diese Weise zu gewinnenden Homologen des Jonons gehören zwar alle im engeren oder weiteren Sinne zur Klasse der Veilchenriechstoffe, aber in gleicher Weise, wie zwischen dem α-Jonon und dem β-Jonon besteht auch zwischen den beiden Isomeren der homologen Jonone ein Unterschied im Geruch. Im Allgemeinen haben die Verbindungen der α-Reihe eine mehr süsse, diejenige der β-Reihe eine mehr herbe Art. Man ist nun nicht mehr darauf angewiesen, diejenigen Mischungen der beiden Isomeren zu verwenden, welche bei den verschiedenen Methoden der Inversion von homologen Pseudojononen gerade entstehen, sondern man kann nunmehr jede beliebige zweckentsprechende Mischung herstellen. — Die Darstellung des Cyclocitrals und des reinen β-Cyclocitrals ist in den Pat. 108 335 u. 123 747, sowie auch in

den Ber. deutsch. 33, 3719 beschrieben. Um aus einem Gemisch von α-Cyclocitral und β-Cyclocitral reines α-Cyclocitral zu erhalten, kann man z. B. das rohe Cyclocitral mit sauren Reductionsmitteln, wie Natriumamalgam und Essigsäure u. s. w., behandeln. Dabei wird zunächst das β-Cyclocitral in einen hochsiedenden, wahrscheinlich dimolecularen Körper vom Schmelzp. 129° umgewandelt, während das α-Cyclocitral unverändert bleibt. Letzteres ist durch sein Semicarbazon vom Schmelzp. 206° charakterisirt. — 50 Th. α-Cyclocitral oder β-Cyclocitral und 100 Th. Methyläthylketon werden mit einer Lösung von 5 Th. Natrium in wenig Alkohol versetzt. Nachdem die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur 10 bis 20 Stunden stehen geblieben, erwärmt man noch 1 bis 5 Stunden auf dem Wasserbade, und zwar beim α-Cyclocitral etwas länger als beim β-Cyclocitral, bis der Geruch des Cyclocitrals fast verschwunden ist, säuert mit etwas Weinsäurelösung an und treibt im Dampfstrom zuerst das überschüssige Methyläthylketon und darauf das gebildete Methyljonon über. Dasselbe wird auf bekannte Weise weiter gereinigt. — In ganz gleicher Weise werden auch Methylisopropylketon und andere homologe Ketone, ferner ungesättigte und substituirte Acetone, wie Mesityloxyd, Methylheptonon oder Acetylaceton mit Cyclocitral, condensirt. Die durch ihre Semicarbazone gereinigten Methyljonone zeigten folgende Constanten:

α-Methyljonon Sp. 20 mm 140 bis 150° (uncorr.), spec. Gew. bei 20° 0,925 bis 0,931,

β-Methyljonon Sp. 20 mm 140 bis 155° (uncorr.), spec. Gew. bei 20° 0,935 bis 0,938.

Die Dimethyljonone und Propenyljonone zeigten folgende Eigenschaften:

α-Dimethyljonon Sp. 20 mm 145 bis 160° (uncorr.), spec. Gew. bei 20° 0,915 bis 0,924,

β-Dimethyljonon Sp. 20 mm 155 bis 165° (uncorr.), spec. Gew. bei 18° 0,927 bis 0,935,

α-Propenyljonon (aus Cyclocitral und Mesityloxyd) Sp. 15 mm 155 bis 165° (uncorr.), spec. Gew. bei 20° 0,935 bis 0,940,

β-Propenyljonon Sp. 15 mm 160 bis 172° (uncorr.), spec. Gew. bei 20° 0,940 bis 0,945,

α-Isoamylenjonon (aus Cyclocitral und Methylheptonon) Sp. 15 mm 165 bis 175°, spec. Gew. bei 20° 0,930 bis 0,935,

β-Isoamylenjonon Sp. 15 mm 170 bis 180° (uncorr.), spec. Gew. bei 20° 0,940 bis 0,945,

β-Acetyljonon Sp. 20 mm 165 bis 175°, spec. Gew. bei 20° 1,00 bis 1,05.

(Bei der Darstellung von Acetyljonon aus β-Cyclocitral und Acetylaceton muss man stärker und länger erhitzen, als bei der Darstellung der übrigen Derivate.)

Herstellung von Pseudojonon. Nach Haarmann & Reimer (D.R.P. Nr. 130 457) werden in Ergänzung des Pat. 127 661 100 Th. Citral und 100 Th. Aceton unter Zusatz von etwa 10 Th. Lanthanoxyd so lange am Rückflusskühler erhitzt, bis der Geruch des Citrals fast verschwunden ist. In der Regel sind hierzu 2 bis 4 Tage erforderlich. Ersetzt man das Lanthanoxyd durch andere, schwächer alkalisch reagirende Mittel, wie Bleioxyd oder basische Salze von geringer Alkalität,

wie basisch kohlensaure Magnesia, basisch essigsaures Bleioxyd u. dgl., so ist das Kochen zuweilen einige Tage länger auszudehnen, bis das Citral verbraucht ist. Wie bekannt, kann man die Verlängerung der Kochdauer in solchem Falle auch durch eine Steigerung der Temperatur ersetzen. Das entstandene Pseudojonon kann auf übliche Weise gereinigt werden.

Darstellung von Pseudojonon. Nach G. Kayser (D. R. P. Nr. 127 661) ist im Pat. 73 089 (J. 1894, 727) ein Verfahren angegeben, nach welchem die bekannte Condensation von Aldehyden und Ketonen auf ein Gemisch von Citral und Aceton zur Darstellung von Pseudojonon angewendet wird, und zwar bei Gegenwart von Wasser. Die Reaction lässt sich hierbei aber nur schlecht regeln und in Folge dessen entstehen gleichzeitig stets grosse Mengen höherer Condensationsproducte, welche sich nicht leicht von dem entstandenen Pseudojonon trennen lassen. Die Ausbeute an Pseudojonon ist daher auch erheblich von der theoretischen entfernt. Das Gleiche gilt auch von der bekannten Verwendung von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung und der bekannten Verwendung der Hydroxyde und Superoxyde der Erdalkalien in wässerig alkoholischer bez. wässeriger Lösung oder Suspension. Diese Uebelstände lassen sich vermeiden, wenn man die Anwesenheit von Wasser ausschliesst. Als Condensationsmittel sind unter diesen Umständen vortheilhaft die Superoxyde der Alkalimetalle oder die Oxyde und Superoxyde der Erdalkalimetalle zu verwenden. Die Reaction lässt sich sehr leicht regeln; sie verläuft z. B. bei Natriumsuperoxyd in der Kälte, während bei schwächer wirkenden Agentien erwärmt werden muss. Sobald der Citralgeruch verschwunden ist, wird die Einwirkung unterbrochen. Die Ausbeuten an Pseudojonon sind hierbei bedeutend grösser als nach dem bisher üblichen Verfahren, da die zur Einwirkung gelangenden Mittel keine verharzende Wirkung auf das gebildete Pseudojonon auszuüben vermögen. Hierdurch sowie durch die Verwendung nur sehr geringer Mengen des Condensationsmittels und eine bedeutende Vereinfachung der Arbeitsbedingungen besitzt diese Methode erhebliche Vorzüge vor den bekannten Verfahren. — Beispiel I. 100 Th. Citral und 200 Th. Aceton werden mit etwa 2 Th. Natriumsuperoxyd versetzt und die Mischung unter öfterem Umschwenken, wenn nöthig, durch Kühlung auf Zimmertemperatur erhalten. Nach wenigen Stunden ist der Citralgeruch verschwunden. Man säuert schwach an, treibt das Aceton im Dampfstrom ab und reinigt das gebildete Condensationsproduct durch Fractioniren im luftverdünnten Raum, indem die bei 12 mm bei 138 bis 155° siedende Fraction aufgefangen wird. — II. 100 Th. Citral, 200 Th. Aceton und 10 Th. Baryumsuperoxyd werden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Citralgeruch verschwunden ist, worauf die Reactionsmasse wie im Beispiel I verarbeitet wird. — III. 100 Th. Citral, 200 Th. Aceton und 10 Th. Baryumoxyd werden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, bis der Geruch des Citrals nahezu verschwunden ist, wozu etwa 20 Stunden erforderlich sind. Die Reactions-

masse wird vom ungelösten Oxyd abgegossen, mit etwas Weinsäure versetzt und im Dampfstrome von dem überschüssigen Aceton befreit. — Das Pseudojonon kann dann mit einem verstärkten Dampfstrome übergetrieben oder auf bekannte Weise isolirt und im Vacuum übergesiedet werden.

Zur Darstellung von Isophoron lassen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 134 982) Natriumamid auf Aceton einwirken. In 25 k mit Eis gekühltes Aceton werden unter beständigem Rühren 2,5 k Natriumamid in etwa 3 Stunden in kleinen Portionen eingetragen. Nach 12 Stunden wird durch Zusatz von 10 k Eis etwa noch vorhandenes Natriumamid zerstört und die Natronlauge von dem darüberstehenden Aceton getrennt. Durch Wasserdampf wird das unveränderte Aceton abgetrieben; das zurückbleibende Oel wird mit verdünnter Schwefelsäure mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, um Acetonbasen und Mesityloxyd sowie Phoron zu zerstören, worauf das Isophoron alsdann mit Wasserdampf übergetrieben wird. Im Destillationsgefäss bleiben schwer flüchtige, dunkle Xylitöle zurück. Durch Trocknen über Chlorcalcium und einmalige Destillation wird das Isophoron vollkommen rein erhalten. — Die beschriebenen Operationen nehmen nicht mehr denn 2 Tage in Anspruch. — Die Ausbeute von Isophoron beträgt 2 k, während etwa 20 k Aceton zurückgewonnen werden. Das Isophoron dient zur Darstellung von Riechstoffen.

Darstellung einwerthiger cyclischer Alkohole. Dieselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 127 855) haben gefunden, dass die nach dem Verfahren des Pat. 123 909 (J. 1901, 254) erhältlichen cis-Terpenglycole beim Erhitzen mit verdünnten Säuren oder anderen Wasser entziehenden Mitteln, zum Theil schon beim Erhitzen für sich, ein Molecül Wasser abspalten und in einwerthige cyclische Alkohole (Terpencarbinole) vom Typus

```
        V
        C
      /   \
  >C        C . CH₂ . OH
   |        ‖
  >C        CH
      \   /
        C
        Λ
```

übergehen, während die trans-Glycole bei gleicher Behandlung sich nicht verändern. Die so erhältlichen ungesättigten Terpencarbinole gehen bei der Reduction mit Natrium in siedender alkoholischer Lösung in gesättigte Terpencarbinole vom Typus

```
        V
        C
      /   \
  >C        CH . CH₂ . OH
   |        |
  >C        CH₂
      \   /
        C
        Λ
```

über. So liefert das cis-Camphylglycol das ungesättigte Carbinol:

CH

CH_2 — C . CH_2 . OH

CH_3 . C . CH_3

CH_2 — CH

C

|

CH_3

aus welchem durch Behandlung mit Natrium in alkoholischer Lösung das entsprechende gesättigte Camphylcarbinol dargestellt wird. Die Terpencarbinole sind farblose ölige oder krystallisirende, mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Körper, die, wenn völlig rein, angenehm riechen und bei der Oxydation die zugehörigen, auch auf anderem Wege darstellbaren Terpenaldehyde liefern (vgl. Pat. 121 975). — Beispiel I. Ueberführung von Menthylglycol in die Carbinole:

CH_3 CH_3 / CH / | / CH / CH_2 — CH / CH_2 — C . CH_2 . OH / CH / | / CH_3

Dehydromenthylcarbinol

und

CH_3 CH_3 / CH / | / CH / CH_2 — CH_2 / CH_2 — CH . CH_2 . OH / CH / | / CH_3

Menthylcarbinol.

Zur Umwandlung von cis-Menthylglycol in Dehydromenthylcarbinol wird ersteres zweckmässig mit 20proc. Schwefelsäure in einem Destillationsapparat zum Sieden erhitzt, indem man gleichzeitig durch Zutropfenlassen von Wasser dafür sorgt, dass das Niveau der siedenden Flüssigkeit sich nicht ändert. Das cis-Menthylglycol spaltet sich hierbei in Wasser und Dehydromenthylcarbinol, welches mit den Wasserdämpfen überdestillirt. — Dehydromenthylcarbinol ist ein dünnflüssiges, stark lichtbrechendes, nach Anis riechendes Oel. Siedepunkt 99 bis 101° bei 18 mm Druck. — Behufs Darstellung von Menthylcarbinol lässt man auf die heisse Lösung von 1 Th. Dehydromenthylcarbinol in 10 Th. absolutem Alkohol in 1 Th. Natrium einwirken. Nach dem Verschwinden des Natriums wird mit Wasser verdünnt, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und der Alkohol und das Menthylcarbinol mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das Destillat wird mit kohlensaurem Kali gesättigt und durch mehrmalige fractionirte Destillation der trockenen

alkoholischen Lösung im Vacuum das Menthylcarbinol isolirt. Menthylcarbinol ist ein farbloses, schwach nach Anis riechendes Oel, welches unter 20 mm bei 85 bis 90° siedet. — II. Zur Darstellung des Dehydrocamphylcarbinols wird in das geschmolzene Gemisch von cis- und trans-Camphylglycol oder besser noch in dessen heisse benzolische Lösung trockenes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet und die Schmelze bez. die benzolische Lösung sodann mit überschüssiger Sodalösung im Dampfstrom destillirt. Das Dehydrocamphylcarbinol geht dabei als farblose Krystallmasse mit den Wasserdämpfen über, während das trans-Camphylglycol im Destillationskolben bleibt. Dehydrocamphylcarbinol ist eine farblose, wenn völlig rein, vanillinartig riechende, aus langen Nadeln bestehende Krystallmasse, die unter 19 mm Druck bei 128 bis 129° siedet. Diese Verbindung kann auch durch Kochen von Camphylglycol mit 20proc. Schwefelsäure, sowie ferner durch Erhitzen des Camphylglycols für sich auf höhere Temperatur gewonnen werden. — Die Ueberführung des Dehydrocamphylcarbinols in Camphylcarbinol wird in derselben Weise bewirkt, wie oben beim Menthylcarbinol beschrieben. Nach vorsichtigem Abdestilliren der aus dem Destillat durch Potasche abgeschiedenen alkoholischen Lösung bleibt das Camphylcarbinol als schnell krystallinisch erstarrendes Oel zurück. — Camphylcarbinol krystallisirt in farblosen Nadeln, es ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und schmilzt bei 62 bis 64°. Die so erhältlichen Terpencarbinole sollen als Riechstoffe und Vorproducte zur Darstellung von Riechstoffen Verwendung finden.

Verfahren zur Darstellung einer Cyclogeraniolanoxycarbonsäure von der Formel:

$$
\begin{array}{l}
C(CH_3)_2 . CH_2 - CH(OH) \\
| \qquad\qquad\qquad\qquad | \\
CH_2 . CH(CH_3) . CH(COOH)
\end{array}
$$

derselben Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. Nr. 136 873) besteht darin, dass man Dihydroisophoron durch Einwirkung von Kohlensäure und Natrium in eine Dihydroisophoronmonocarbonsäure überführt und diese durch Hydrirung in die entsprechende Oxysäure verwandelt. — Zur Darstellung der Dihydroisophoronmonocarbonsäure

$$
\begin{array}{c}
CH_3 \; CH_3 \\
\diagdown \diagup \\
C \\
CH_2 \diagup \quad \diagdown CH_2 \\
CH_3 . CH \diagdown \quad \diagup CO \\
CH \\
| \\
COOH
\end{array}
$$

übergiesst man in einem mit Rückflusskühler versehenen Gefässe 22 Th. in möglichst feiner Vertheilung befindliches Natrium mit 1000 Th. über Natrium destillirtem Aether und lässt unter Durchleiten eines kräftigen Kohlensäurestromes 100 Th. Dihydroisophoron auf einmal zufliessen. Die Reaction beginnt meistens innerhalb weniger Minuten unter stürmischem Aufsieden des Aethers, anderenfalls wird zur Einleitung der Umsetzung schwach erwärmt. Nach beendeter Reaction fügt man 1000 Th. Eis hinzu und trennt, sobald das Eis gelöst ist, die wässerige Lösung von dem Aether, welcher neben einem in geringer Menge entstandenen höher molecularen Nebenproduct unverändertes Dihydroisophoron enthält. Die wässerige Lösung scheidet in etwa 24 Stunden alles gebildete Dihydroisophorol ab, das durch ein- bis zweimaliges Ausäthern leicht entfernt werden kann. Beim Ansäuern fällt die Dihydroisophoronmonocarbonsäure als weisse Krystallmasse aus, die bei 110° unter Kohlensäureabspaltung schmilzt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol steigt der Schmelzpunkt auf 111,5°. — Zur Darstellung der Cyclogeraniolanoxycarbonsäure

```
          CH3  CH3
            \  /
             C
           /   \
      CH2         CH2
CH3.CH             CHOH
           \   /
            CH
            |
           COOH
```

werden 100 Th. Dihydroisophoronmonocarbonsäure mit einer Lösung von 50 Th. Bicarbonat in 1000 Th. Wasser übergossen und unter Rühren und Durchleiten eines kräftigen Kohlensäurestromes allmählich 3800 Th. 2proc. Natriumamalgam eingetragen. Nachdem alles Natrium verbraucht ist, lässt man das Quecksilber ab und säuert mit verdünnten Mineralsäuren an. Die Cyclogeraniolanoxycarbonsäure scheidet sich aus der sauren Lösung innerhalb einiger Stunden vollständig aus, krystallisirt aus Essigäther in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 180°; sie siedet unzersetzt bei 203 bis 205° (10 mm). — Obwohl die Cyclogeraniolanoxycarbonsäure eine β-Oxycarbonsäure ist und man erwarten sollte, dass sie als solche leicht Wasser abspalten würde, erweist sie sich doch auffallend beständig gegen die gebräuchlichen Wasser entziehenden Mittel. Es gelang nicht, sie durch Erhitzen mit solchen in eine Cyclogeraniolencarbonsäure überzuführen. — Die Cyclogeraniolanoxycarbonsäure soll als Vorproduct zur Darstellung von Riechstoffen Verwendung finden.

Verfahren zur Gewinnung von Eucalyptol aus Eucalyptusöl oder anderen Eucalyptol enthaltenden Flüssigkeiten von E. Merck (D. R. P. Nr. 132 606) besteht darin, dass man das

Eucalyptol durch Zusatz von Arsensäure als Arseniat niederschlägt und das letztere nach seiner Trennung von den flüssigen Bestandtheilen durch Wasser oder Wasserdampf zerlegt. — Zu Cineol enthaltendem Eucalyptusöl fügt man so viel einer wässerigen Arsensäurelösung von etwa 75° B., bis nach erneutem Zusatze derselben keine weitere Ausscheidung der neuen Verbindung erfolgt. Am besten bestimmt man die erforderliche Menge der Arsensäure durch einen Vorversuch. Die Flüssigkeiten werden schnell durch einander gerührt, bis ein dicker Krystallbrei entsteht, aus dem die Arsensäure-Cineol-Verbindung durch Abschleudern, Abpressen oder Absaugen in Form weisser Krystalle rein gewonnen wird. Sie schmilzt, langsam erhitzt, gegen 95°, ist löslich in Alkohol und Aether und wird durch Wasser in ihre Componenten Arsensäure und Cineol zerlegt. Das bei der Zersetzung durch Wasser sich abscheidende Cineol kann durch Destillation vollständig gereinigt werden; die Arsensäure löst sich im Wasser und ist nach dem Eindampfen auf etwa 75° B. wieder zu einer neuen Operation brauchbar. — Cineolhaltiges Eucalyptusöl wird mit dem halben Volumen Petroleumäther vermischt und zu dieser etwas trüben Lösung unter starkem Rühren die nöthige Menge Arsensäure von 75° B. gebracht. Es scheidet sich der krystallinische Niederschlag der Cineol-Arsen-Verbindung ab, der, wie in Beispiel I angegeben, weiter verarbeitet wird. Oder man kann auch den krystallinischen Niederschlag in eine Destillirblase bringen und Wasserdampf einleiten. Die Cineol-Arsensäure-Verbindung wird dadurch zersetzt und das Cineol geht mit dem Wasserdampf über. Die Arsensäure bleibt in der Blase zurück.

Verfahren zur Darstellung eines balsamartigen Products aus Citronellöl von R. O. Groppler (D. R. P. Nr. 136 323) ist dadurch gekennzeichnet, dass man letzteres mit einer Mischung von Formaldehyd und verdünnter Salzsäure erwärmt. — Es wird z. B. 1 Th. Citronellöl mit 1,5 Th. officineller Salzsäure und 1,5 Th. Formaldehydlösung (40proc.) einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Reactionsproduct trennt sich in eine schwarze wässerige und eine braunrothe ölige Schicht. Die Oelschicht wird von der wässerigen Schicht getrennt, dann in etwa 10 Th. Aether gelöst und so lange mit Wasser ausgeschüttelt, bis sich im letzteren weder Formaldehyd noch Salzsäure nachweisen lässt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine balsamartige, rothbraune Substanz, welche einen campherartigen Geruch hat; sie ist löslich in fetten Oelen und Spiritus, aber unlöslich in Wasser.

Herstellung von künstlichem Jasminblüthenöl. Um ein dem natürlichen Oel fast gleichwerthiges, aber bedeutend billigeres Jasminblüthenöl zu erhalten, werden nach Heine & Cp. (D. R. P. Nr. 132 425) Benzylacetat mit Linalylacetat, Linalool und Benzylalkohol mit einander gemischt.

Zur Herstellung von Campher werden nach Ampère Electrol-chemical Comp. (D. R. P. Nr. 134 553) 5 Th. von wasser-

freiem Terpentinöl (Pinen) mit einem oder mehreren Theilen wasserfreier Oxalsäure gemischt und die Mischung in einer Vacuumpfanne bei einer Temperatur, die unter dem Siedepunkte des Pinens liegt, also bei etwa 120 bis 130° erhitzt. Es tritt dann eine Reaction zwischen dem Pinen und der Oxalsäure ein, die längere Zeit anhält. Das entstehende Product ist eine Mischung von Campher, Borneol, Oxalsäure- und Ameisensäureester eines Terpenalkohols und polymerisirten Nebenproducten, sowie endlich einiger harzigen Substanzen. — Der Campher, welcher aus dem intermediär sich bildenden Oxalsäureester im Laufe des Erhitzens unter Abspaltung von Wasser und Kohlenoxyd entsteht, kann aus der Mischung auf gewöhnlichem Wege isolirt werden. Die erhaltene ölige Mischung wird z. B. gewaschen, bis sämmtliche Säure daraus entfernt ist, und dann, am besten im Vacuum, destillirt. Der den meisten Campher enthaltende Theil des Destillates wird wiederholt destillirt, bis eine Fraction erhalten wird, welche Campher in solchem Ueberschusse enthält, dass derselbe beim Abkühlen auskrystallisirt. Derselbe kann alsdann von den öligen Verunreinigungen durch Centrifugiren oder Auspressen getrennt werden. Oder die ölige Reactionsmasse wird zunächst mit einer genügenden Menge Alkali zersetzt, um das vorhandene Oxalat und Formiat zu verseifen, und dann mit Wasserdampf destillirt. Hierbei werden die Ester unter Bildung von freiem Borneol und ameisensaurem und oxalsaurem Alkali (Natron-, Kalk- oder Barytsalzen) verseift, gleichzeitig zersetzt sich aber ein Theil des Oxalats unter Bildung von Campher. Die zuerst übergehenden Theile des Destillates bestehen hauptsächlich aus Dipenten, welches besonders gesammelt wird. Die letzten Theile des Destillates enthalten Campher und Borneol, vermischt mit beträchtlichen Mengen hochsiedender Oele. Der Rückstand in der Retorte besteht aus Alkalisalzen und etwas nicht flüchtigem Oele. — Das Borneol und der Campher werden von den fremden öligen Beimengungen durch Ausfrierenlassen, Centrifugiren und Waschen mit kaltem Wasser getrennt und alsdann mit der erforderlichen Menge Kaliumbichromat und Schwefelsäure zwecks Oxydation des Borneols zu Campher behandelt. Der entstandene Campher wird geschleudert, gewaschen, getrocknet und mit Kalk sublimirt. Aus 350 Th. wasserfreien Terpentins (Pinen) amerikanischen Ursprunges und wesentlich aus Laevopinen bestehend, wurden z. B. 100 Th. Campher erhalten.

Verfahren zur Darstellung von für die Therapie und Parfümie benutzbaren Ausgangsmaterialien von Ch. Moureu (D. R. P. Nr. 132 802) besteht darin, dass man die Natriumverbindungen der Acetylenkohlenwasserstoffe Heptin (1) oder Octin (1) zwecks Gewinnung von Acetylencarbonsäuren der Reihen C_8 und C_9 mit Kohlensäure behandelt.

Nach dem ferneren D. R. P. Nr. 133 631 wurde gefunden, dass die Acetylencarbonsäuren der Reihen C_8 und C_9 (Pat. 132 802) sich einerseits normal verestern lassen, und dass die Ester dieser Säuren andererseits Eigenschaften besitzen, welche sie als Riechstoffe für die Parfümerie

technisch verwendbar machen. Die Ester der Acetylencarbonsäuren können endlich auch als Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Estern der β-Ketonsäuren mit der gleichen Kohlenstoffanzahl dienen, welche ebenfalls in der Parfümerie zu verwenden sind. Die Darstellung der Ester aus den genannten Acetylencarbonsäuren erfolgt, indem man die Säuren oder deren Chloride und einen beliebigen Alkohol mit oder ohne Zuhilfenahme eines der gebräuchlichen Esterificationsmittel (z. B. Schwefelsäure) in üblicher Weise auf einander einwirken lässt.

Apparat zum Auslaugen von Riechstoffen aus Pflanzentheilen, mittels ununterbrochener Destillation und zum Eindicken unter Luftleere, von C. Giovara und V. Ulrich (D. R. P. Nr. 127 986) ist gekennzeichnet durch die Verbindung einer Destillationsblase, in welcher ein Presskolben sowie ein Rühr- und Schneidwerk vorgesehen ist, mit einem Kühler und einem Sammelgefäss, so dass die in der Destillationsblase verdampfte Flüssigkeit in dem Kühler verdichtet, dann in dem Sammler aufgespeichert und umgekehrt in dem Sammler verdampft, in dem Kühler verdichtet wird und dann nach der Blase zurückfliesst, während der in der Blase befindliche Destillationsrückstand umgerührt, zertheilt und dann ausgepresst werden kann, worauf die ausgepresste Flüssigkeit sich im Sammler ansammelt und daselbst mit dem Destillat, dasselbe verstärkend, vermischt.

Deutsches Salbeiöl enthält nach H. Seyler (Ber. deutsch. 1902, 550) einen Kohlenwasserstoff Salven. — F. W. Semmler (das. S. 2045) untersuchte das Sabinen, — E. Fromm (das. S. 4347) das Maticoöl, — H. Thoms (das. S. 3187) das Calmusöl, — J. v. Braun (das. S. 830) einige Senföle und Sulfoharnstoffe der Terpenreihe. — A. Hesse und O. Zeitschel (das. S. 2355) besprechen die quantitative Bestimmung des Anthranilsäuremethylesters in ätherischen Oelen.

Orangenblüthenöl untersuchten eingehend A. Hesse und O. Zeitschel (J. prakt. 66, 481). Darnach ergibt sich folgende Zusammensetzung des Neroliöles: siehe Tabelle S. 139.

Es ergab sich, dass bei der Destillation der Orangenblüthen die geruchlich werthvollsten Antheile des Orangenblüthen-Riechstoffs in das Destillationswasser übergehen und dass, abgesehen von Terpenen und den Acetaten der primären Alkohole im Wasseröl, dieselben Verbindungen wie im Neroliöl, aber in einem anderen quantitativen Verhältniss vorkommen. Die leichter löslichen Antheile, die Alkohole, sind in grösserem Procentsatz im Wasseröl (50 bis 51 Proc.) enthalten, als im Neroliöl (35 bis 38 Proc.). Von den Estern löst sich im Wasser procentual sehr viel mehr Anthranilsäuremethylester (im Neroliöl: 0,6 Proc., im Wasseröl: 12 bis 16 Proc.), als Terpenalkoholester (im Neroliöl: 15 bis 16 Proc., im Wasseröl: 3 bis 5 Proc.).

Bestandtheile		Ungefähre Menge in Proc.
Kohlenwasserstoffe 35 Proc.	1. Pinen 2. Camphen 3. Dipenten 4. Paraffin C_{27}	35
Terpenalkohole und deren Acetate 47 Proc.	5. l-Linalool	30
	6. l-Linalylacetat	7
	7. d-Terpineol	2
	8. u. 9. Geraniol + Nerol	4
	10. u. 11. Geranylacetat + Nerylacetat	4
Sesquiterpen-verbindungen 6 Proc.	12. d-Nerolidol	6
Stickstoffkörper 0,7 Proc.	13. Anthranilsäuremethylester	0,6
	14. Indol	unter 0,1
Säuren und Phenole 0,1 Proc.	15. Essigsäure	—
	16. Palmitinsäure	—
Harzige Producte, noch nicht sicher ermittelte Bestandtheile und Verlust	Darunter Decylaldehyd (?) und Ester der Phenylessigsäure und Benzoësäure (?)	11,2

Das ätherische Oel von Asarum arifolium untersuchte E. Miller (Arch. Pharm. 1902, 371); dasselbe enthält:

1. l-Pinen,
2. Eugenol,
3. Ein Phenol von unbekannter Zusammensetzung,
4. Methyleugenol,
5. Methylisoeugenol,
6. Safrol, der Hauptbestandtheil,
7. Asaron,
8. Ein Sesquiterpen?

Ceylon-Zimmtöl enthält nach H. Walbaum und O. Hüthig (J. prakt. 66, 47) ausser Zimmtaldehyd:

1. Methylamylketon,
2. Pinen,
3. Phellandren,
4. Cymol,
5. Benzaldehyd,
6. Linalool,
7. Caryophyllen,
8. Cuminaldehyd,
9. Eugenol.

Entwickelung des Jasminriechstoffes untersuchte A. Hesse (Chem. Ind. 1902, 1; vgl. J. 1901, 270).

Verfahren zur Verwerthung von Abfallblüthen. Nach Heine & Cp. (D. R. P. Nr. 131 965) werden die zur Pomadefabri-

kation bereits benutzten Blüthen zwecks rationeller Ausnutzung in bekannter Weise mit Wasserdampf destillirt. Die hierbei erhaltenen Destillationswässer werden dann mit geeigneten Lösungsmitteln, wie Aether, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform u. s. w., extrahirt und die so erhaltenen Auszüge concentrirt.

Verfahren zur Darstellung von künstlichem Citronenöl. Nach Heine & Cp. (D. R. P. Nr. 134788) wird einem Gemisch der bereits im natürlichen Citronenöl nachgewiesenen chemischen Verbindungen, wie Limonen, Citren, Phellandren, Citral, Citronellal, Geraniol, Geranylacetat, Linalool, Linalylacetat, oder einem Gemisch dieser Verbindungen mit Ausschluss der beiden erstgenannten (Limonen und Phellandren) normaler Octylaldehyd oder normaler Nonylaldehyd oder ein Gemisch beider zugesetzt.

Farbstoffe.

1. **Indigo.** Verfahren zur Darstellung von Acidylderivaten der Phenylglycin-o-carbonsäuredialkylester der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 127648) besteht darin, dass man die Phenylglycin-o-carbonsäuredialkylester mit Benzoylchlorid oder einem Alkylkohlensäurechlorid oder mit Ameisensäure behandelt. Es sind die Formyl-, Benzoyl- und Alkoxycarbonylderivate der Phenylglycin-o-carbonsäureester gewonnen worden. Diese Verbindungen theilen mit den Acetylphenylglycin-o-carbonsäureestern die werthvolle Eigenschaft, dass sie mit ausserordentlicher Leichtigkeit, schon beim Erhitzen mit verdünnter Alkalilösung, ferner durch Erdalkalien, Alkoholate, Soda in wässeriger Lösung oder Ammoniak, in Indoxyl bez. Indoxylsäure übergehen, und dass sie durch concentrirte oder rauchende Schwefelsäure Indigosulfosäuren liefern. — Zur Darstellung von Formylphenylglycin-o-carbonsäurediäthylester wird 1 Th. Phenylglycin-o-carbonsäurediäthylester mit 2 Th. Ameisensäure von 90 Proc. im geschlossenen Gefäss 1 bis 2 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtrirt und die klare Lösung im Vacuum verdampft. Der Rückstand, mit Aether aufgenommen und mit verdünnter Sodalösung ausgeschüttelt, ergibt nach dem Verjagen des Aethers Formylphenylglycin-o-carbonsäurediäthylester. Die Formylverbindung ist in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und wenig krystallisationsfähig. — Zur Darstellung von Benzoylphenylglycin-o-carbonsäurediäthylester werden 10 Th. Phenylglycin-o-carbonsäurediäthylester mit 20 Th. Benzoylchlorid $1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Salzsäureentwickelung nachgelassen hat. Das überschüssige Benzoylchlorid wird mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung zur Entfernung der Benzoësäure mit Sodalösung durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen wird der Aether abdestillirt. Der hinterbleibende Benzoylphenylglycin-o-carbonsäurediäthylester konnte bisher

nur als zähflüssiges Oel erhalten werden, welches selbst bei stark vermindertem Druck nicht unzersetzt siedet. Zur Darstellung von Aethoxycarbonylphenylglycin-o-carbonsäurediäthylester werden 27 Th. Phenylglycin-o-carbonsäurediäthylester mit 11 Th. Chlorameisensäureäthylester übergossen und bis zur Beendigung der Salzsäureentwickelung auf dem Wasserbade erhitzt. Die geschmolzene Masse erstarrt bald zu einem festen Kuchen, der, mit Wasser und kalter verdünnter Sodalösung behandelt, fast reinen Aethoxycarbonylphenylglycin-o-carbonsäureester ergibt. Er ist ausserordentlich leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, siedet unzersetzt oberhalb 360° und zeigt den Schmelzpunkt 48°. — Unter denselben Bedingungen, wie für den Aethylester beschrieben, entsteht aus Phenylglycin-o-carbonsäuredimethylester und Ameisensäure die entsprechende Formylverbindung, welche gleichfalls wenig krystallisationsfähig und in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist. — Behandelt man Phenylglycin-o-carbonsäuredimethylester in gleicher Weise, wie dies für den Aethylester beschrieben, mit Benzoylchlorid, so wird der Benzoylphenylglycin-o-carbonsäuredimethylester als fast farbloses zähflüssiges Oel erhalten, welches in der Kälte wachsartig erstarrt. — Zur Darstellung von Methoxycarbonylphenylglycin-o-carbonsäuredimethylester werden 23 Th. Phenylglycin-o-carbonsäuredimethylester mit 10 Th. Chlorameisensäuremethylester übergossen und das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflusskühler so lange erhitzt, bis die Salzsäureentwickelung nachgelassen hat. Der Methoxycarbonylphenylglycin-o-carbonsäuredimethylester ist ein bernsteingelbes, zähflüssiges Oel, welches unter 10 mm Druck bei 210 bis 215° unzersetzt siedet.

Zur Darstellung von ω-Cyanmethylanilin und dessen Derivaten erwärmt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 132 621) Anhydroformaldehydanilin oder die Anhydroformaldehydverbindungen anderer aromatischer Amidoverbindungen nach ihrer Ueberführung in die entsprechenden Bisulfitverbindungen mit Metallcyaniden in wässeriger Lösung. Die Nitrile dienen zur Herstellung von Indigo. — Beispiel I. 105 Th. der gepulverten Anhydrobase werden in 500 Th. einer Bisulfitlösung von 40° Bé. eingetragen. Man erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade so lange auf 80 bis 90°, bis klare Lösung eingetreten ist. Beim Wiederabkühlen scheidet sich das Additionsproduct in weissen, glänzenden Krystallblättern ab. — II. Darstellung des Nitrils $C_6H_5NHCH_2CN$ (ω-Cyanmethylanilin) aus der Bisulfitverbindung. 209 Th. der nach dem vorigen Beispiel erhaltenen Bisulfitverbindung werden in eine Lösung von 70 Th. Cyankalium in 300 Th. Wasser unter Rühren eingetragen und die Mischung auf dem Wasserbade auf 40 bis 50° erwärmt. Nach etwa zweistündigem Erwärmen hat sich die Mischung in eine wässerige und eine ölige Schicht verwandelt. Das Oel stellt das geschmolzene Nitril dar und kann entweder sofort von der warmen wässerigen Lösung getrennt oder nach dem Erstarren durch Absaugen von der Sulfitlösung

geschieden werden. Das Nitril wird so direct fast rein erhalten. — III. Darstellung des Nitrils (ω-Cyanmethylanilin) in einer Operation. 105 Th. Anhydrobase werden wie in Beispiel I in 500 Th. Natriumbisulfitlösung von 40° Bé. eingetragen und die Mischung unter Rühren zunächst so lange auf 80° erwärmt, bis Alles gelöst ist. Darnach wird die klare Lösung zur Vertreibung der überschüssigen schwefligen Säure etwa 1 Stunde zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen auf 50° einfliessen gelassen in eine Lösung von 75 Th. Cyankalium in 300 Th. Wasser. Aus der anfangs klaren Lösung scheidet sich fast sofort das Nitril in öliger Form aus und kann, wie in Beispiel II angegeben, von der wässerigen Alkalisulfitlösung getrennt werden. In der gleichen Weise verfährt man, wenn man an Stelle von Anhydroformaldehydanilin die entsprechenden Mengen der Anhydroformaldehydverbindungen anderer aromatischer Amine, wie diejenigen des Toluidins, Xylidins u. s. w., verwendet. — Die Bisulfitverbindungen aus Anhydroformaldehyd-o-Toluidin, p-Toluidin, -Xylidin u. s. w. stellen sämmtlich glänzende, weisse Krystallblätter dar, die sich in ihrem Aeusseren wenig von einander unterscheiden. Sie sind sehr stabile Verbindungen, die z. Th. auch in Form der freien Sulfosäure sehr beständig sind. — Von den Nitrilen war das ω-Cyanmethyl-o-Toluidin und das ω-Cyanmethyl-Xylidin bisher in festem Zustande nicht zu erhalten. Das ω-Cyanmethyl-p-Toluidin bildet schneeweisse, glänzende Krystallblätter, die in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, unlöslich in Ligroïn sind. Es schmilzt bei 62°. — IV. Zur Darstellung von ω-Cyanmethylanthranilsäure werden 137 Th. Anthranilsäure mit 40 Th. Aetznatron in 1000 Th. Wasser gelöst. Zu dieser durch Eis gekühlten Lösung lässt man 79 Th. Formaldehyd (39proc.) zufliessen, wobei die Temperatur nicht über 10° steigen soll, und fällt sodann die entstandene Anhydroverbindung mit 150 Th. Salzsäure von 25 Proc. aus. Die Methylenanthranilsäure wird so als weisses Pulver erhalten, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 165° schmilzt. — Die Darstellung der Bisulfitverbindung aus der Methylenanthranilsäure erfolgt wie in Beispiel I. Sie stellt ein weisses Krystallpulver dar, das bei längerem Liegen an der Luft eine schwach gelbliche Färbung annimmt. Die freie Sulfosäure krystallisirt aus Alkohol in grossen gelben Krystallblättern, die bei 195° schmelzen. — Die so aus 137 Th. Anthranilsäure erhaltene Bisulfitverbindung wird nach dem Absaugen und Abpressen mit 1000 Th. Wasser wieder angeteigt und die Mischung bez. Lösung durch Soda oder Bicarbonat neutralisirt. Zu der klaren, neutralen Lösung lässt man alsdann unter schwachem Erwärmen auf etwa 40 bis 50° eine Auflösung von 70 Th. Cyankalium in 200 Th. Wasser hinzufliessen. Die Reaction beginnt sofort und ist nach kurzer Zeit beendet. Die gebildete ω-Cyanmethylanthranilsäure wird durch Salzsäure aus der Alkalilösung gefällt und direct rein erhalten. Sie erweist sich in ihren Eigenschaften mit dem nach dem Verfahren des Pat. 120 105 erhältlichen Product identisch.

Zur Darstellung von Esteramiden der Phenylglycin-o-carbonsäure behandelt dieselbe Badische Fabrik (D. R. P. Nr. 137 846) die ω-Cyanmethylanthranilsäurealkylester bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirter Schwefelsäure. 1 Th. ω-Cyanmethylanthranilsäureäthylester wird bei gewöhnlicher Temperatur in 5 Th. concentrirte Schwefelsäure eingetragen und die Lösung mehrere Stunden sich selbst überlassen. Man giesst alsdann auf Eiswasser, wobei sich das gebildete Säureamid nahezu vollständig ausscheidet. Aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt es bei 180°. Es ist unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Der Schmelzpunkt des analog dargestellten Säureamids aus dem Methylester wurde bei 195° gefunden. Die so erhältlichen Esteramide können leicht in Derivate übergeführt werden, welche wichtige Ausgangsmaterialien für die Darstellung von künstlichem Indigo bilden. So entstehen durch Kochen mit Säuren Phenylglycin-o-carbonestersäuren, während Natronlauge beim Erhitzen leicht unter gänzlicher Verseifung Phenylglycin-o-carbonsäure liefert. (Vgl. S. 58.)

Zur Darstellung von Halogenderivaten des Indoxyls behandelt dieselbe Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 131 401) Indoxyl oder leicht in Indoxyl übergehende Verbindungen in neutraler oder saurer Lösung mit Halogenen oder halogenentwickelnden Mitteln. — Beispiel I. Zu einer Lösung von 13 Th. Indoxyl in etwa 1 *l* Wasser wird nach Zusatz von Eis und Salzsäure (bis zur stark sauren Reaction) so viel Bromwasser langsam hinzugefügt (48 Th. Brom), bis in einer Tüpfelprobe der Auslauf auf Zusatz von Alkali keine Indigobildung mehr erkennen lässt. Der hellgelbe Niederschlag von bromirtem Indoxyl wird abgesaugt und gewaschen. — An Stelle von Indoxyl können mit demselben Erfolg Lösungen indoxylhaltiger Indigoschmelzen, wie man solche z. B. nach dem Verfahren des Pat. 85 071 erhält, verwendet werden, nachdem sie eiskalt mit Salzsäure angesäuert worden sind. — Das auf diese Weise erhaltene Bromindoxyl liefert schon beim Erhitzen in salzsaurer Lösung, ferner beim Kochen mit einer Lösung von Natriumacetat u. s. w. oder auch durch Oxydation, z. B. durch Sauerstoff bei Gegenwart von Alkali, einen bromsubstituirten Indigo. — In obigem Beispiel kann das Indoxyl durch leicht in Indoxyl übergehende Körper, wie z. B. Indoxylsäure (17,7 Th.), ersetzt werden. — Aehnlich verläuft die Einwirkung von Chlor und Jod. Das Chlorindoxyl sowie das Jodindoxyl werden in Form schwach grünlichgelber Niederschläge erhalten, welche in Wasser und Säuren sehr schwer löslich sind. Dieselben liefern bei analoger Behandlung wie das Bromderivat gewöhnlichen Indigo. — II. 1 Th. reines krystallisirtes Indoxyl, erhalten nach Ber. deutsch. 34, 1856 oder durch Aussalzen einer wässerigen, sauren Indoxyllösung mit Kochsalz, wird in etwa 70 Th. Wasser gelöst, hierzu Eis und 0,5 Th. fein mit Wasser angeschlemmte Magnesia gegeben und, entsprechend Beispiel I, so lange Bromwasser hinzugefügt, bis kein Indoxyl mehr vorhanden ist. — III. 1 Th. Indoxyl in schwach essigsaurer Lösung wird unter Eiskühlung so lange mit einer klar filtrirten wässerigen Lösung

von Chlorkalk versetzt, bis eine Tüpfelprobe im Auslauf auf Alkalizusatz keinen Indigo mehr erkennen lässt. Der grünlichgelbe Niederschlag wird nach kurzer Zeit abgesaugt, ausgewaschen und im Vacuum getrocknet.

Verfahren zur Darstellung von Indigofarbstoffen bez. Indigoleukokörpern der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 129001) besteht darin, dass man aromatische Amidomalonsäureester in einem indifferenten Lösungsmittel oder für sich auf Temperaturen über 200° derart erhitzt, dass das Reactionsproduct im Wesentlichen aus in Alkohol unlöslichen Producten besteht, diese Producte von in Alkohol löslichen Producten abtrennt, das so erhaltene schwer lösliche Condensationsproduct mit Alkalien oder Gemischen von Alkalien mit alkalischen Erden erhitzt und die hierbei entstandenen Indigoleukokörper entweder für sich mit Säuren abscheidet oder in Lösung durch Oxydation direct in Indigofarbstoffe überführt. — Beispiel I. Zur Darstellung des Körpers aus p-Tolylamidomalonsäurediäthylester wird 1 Th. p-Tolylamidomalonsäurediäthylester in 1,5 Th. hochsiedenden Petroleums gelöst und so lange auf etwa 250° erhitzt, bis die Masse in einen Krystallbrei umgewandelt ist. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, der Rückstand mit Ligroïn gewaschen, dann mit Eisessig ausgekocht. Nach dem Abkühlen wird das hellgelbe Reactionsproduct sofort in reiner Form erhalten. — Ganz ähnlich verhalten sich die Condensationsproducte der anderen aromatischen Derivate des Amidomalonsäureesters. — II. 1 Th. β-Naphtylamidomalonsäurediäthylester wird in 2 Th. α-Chlornaphtalin auf etwa 260° 1 Stunde erhitzt, bis die Masse krystallinisch erstarrt. Die nach dem Abkühlen abgesaugte Krystallmasse wird mit Ligroïn gewaschen und mit Eisessig ausgekocht. — Lässt man in obigen Beispielen das Lösungsmittel weg, so verfährt man zur Reindarstellung der gewünschten Verbindungen in der Art, dass man die krystallinisch erstarrte Schmelze nach dem Erkalten zerkleinert, mit Alkohol oder einem anderen Lösungsmittel, wie Aceton, Benzol, Eisessig u. s. w., siedend extrahirt und das nach dem Abkühlen völlig ausgeschiedene Reactionsproduct absaugt und trocknet. — Zur Darstellung von Indoxylsäure bez. Indigo aus obigen Producten wird 1 Th. der in Beispiel I erhaltenen Tolylverbindung mit 4 Th. Aetzkali innig gemischt und bei einer Temperatur von etwa 250 bis 280° so lange unter Luftabschluss verschmolzen, bis die Schmelze eine tief orangerothe Färbung angenommen hat und die höchste Ausbeute an Farbstoff ergibt. Die erkaltete, gepulverte Schmelze wird zur Darstellung von Indoxylsäure in 6 Th. eiskalte Schwefelsäure von 22° B. eingetragen und die sich ausscheidende Substanz abfiltrirt. — Zur Darstellung von Indigo wird die Schmelze direct in Wasser gelöst und der Farbstoff in üblicher Weise, z. B. durch Oxydation mit Luft ausgeschieden.

Zur Darstellung von Indigo behandelt dieselbe Badische Fabrik (D. R. P. Nr. 130629) Indol oder Indolbisulfit mit activirtem Sauerstoff. — Beispiel I. 5 Th. Indol werden in 3000 Th. Wasser gelöst;

dazu gibt man 10 Th. Natriumsulfit, gelöst in 50 Th. Wasser. Die Lösung nimmt beim Stehen an der Luft nach einiger Zeit, schneller beim Durchblasen von Luft eine grüne Fluorescenz an und scheidet dann, nachdem sie alkalisch gemacht ist, bei weiterem Stehen an der Luft oder beim Einleiten von Luft Indigo ab. — II. 5 Th. Indol werden in 3000 Th. Wasser gelöst; dazu gibt man 50 Th. Bisulfit 40°. Die Lösung scheidet nach einigem Stehen an der Luft oder beim Durchblasen von Luft Indigo ab. Durch Zusatz von Lauge bis zu alkalischer Reaction und erneutes Lufteinblasen wird eine weitere Menge Indigo abgeschieden. — III. 10 Th. Indolbisulfit (Ber. deutsch. 32, 2615) werden mit 10 Th. Bisulfit 40° in 500 Th. Wasser suspendirt. Durch Einwirkung der Luft scheidet sich nach einiger Zeit der Indigo aus. Auch hier lässt sich nach Zusatz von Lauge bis zur alkalischen Reaction und erneutem Lufteinblasen eine weitere Menge Indigo gewinnen.

Zur Darstellung von Indigo behandelt die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 132 405) Indol mit Sulfomonopersäure. — Beispiel I. 5 Th. Indol werden mit 20 Th. Wasser zu einem feinen Brei verrieben. Dazu gibt man das nach dem Verfahren des Pat. 105 857 aus 25 Th. Kaliumpersulfat und 28 Th. Schwefelsäure 66° B. bereitete und mit 1000 Th. Eis verdünnte Caro'sche Reagens. Die Lösung färbt sich sofort gelb und wird dann dunkler. Nach einstündigem Stehen filtrirt man und reinigt den ausgeschiedenen Indigo durch Auskochen mit Alkohol, wobei ein rother, in Alkohol leicht löslicher Farbstoff in Lösung geht und reiner Indigo zurückbleibt. — II. 10 Th. Indol werden in 5000 Th. Wasser gelöst. Dazu gibt man das nach Beispiel I dargestellte, aber durch Zusatz einer wässerigen Lösung von 40 Th. calcinirter Soda neutralisirte Caro'sche Reagens und fügt dann noch so viel verdünnte Natronlauge hinzu, dass die Flüssigkeit alkalisch reagirt. Nach einiger Zeit scheidet sich der Indigo aus.

Verfahren zur Darstellung von Indigodiessigsäure und von Indigo derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 128 955) besteht darin, dass man durch Einwirkung von Halogenessigsäure auf Anthranilsäure bez. Phenylglycin-o-carbonsäure Anthranilodiessigsäure erzeugt, diese durch Behandlung mit den bekannten zur Ueberführung von Phenylglycin und dessen Derivaten in Indoxylverbindungen geeigneten Condensationsmitteln behandelt und die erhaltenen Indigoleukokörper oxydirt. — Beispiel I. Zur Darstellung der Anthranilodiessigsäure werden 137 k Anthranilsäure, 190 k Chloressigsäure und 165 k calcinirte Soda in 10 hl Wasser gelöst und die Lösung 10 Stunden auf 80° erwärmt. Durch Fällen mit Mineralsäuren erhält man die Anthranilodiessigsäure in Form farbloser Blättchen. — II. Zur Darstellung von Indoxyloessigsäure werden 253 k Anthranilodiessigsäure in 500 k Natronlauge 40° B. gelöst. Man kocht am Rückflusskühler während 10 Stunden. Hierauf verdünnt man mit Wasser und giesst die Lösung in kalte Schwefelsäure ein. Die Indoxyloessigsäure

fällt hierbei in gelben Krystallen aus. — III. Zur Darstellung der Indoxyloessigcarbonsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}N<CH_2.COOH \\ \quad >C.COOH \\ C(OH)\end{matrix}$$

werden 319 k neutrales Natriumsalz der Anthranilodiessigsäure mit 500 k Kali vermischt und das Gemisch 1 Stunde lang auf 200° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird gepulvert und in kalte verdünnte Schwefelsäure eingetragen, wobei sich die Indoxyloessigcarbonsäure als schwer lösliches, an der Luft bald blau werdendes Pulver abscheidet. — Wie erwähnt, lässt sich die erhaltene Indoxyloessigcarbonsäure durch blosses Kochen ihrer wässerigen Lösung leicht in die in Beispiel II beschriebene Indoxyloessigsäure überführen. — IV. Zur Darstellung von Indigodiessigsäure wird die nach Beispiel II oder III erhaltene Schmelze in 10 cbm Wasser gelöst, durch Einleiten von Luft der Indigokörper gebildet und durch Zusatz von Mineralsäure abgeschieden. Er färbt Wolle in saurem Bade blaugrün an. — V. Zur Darstellung von Indigo werden 319 k Natriumsalz der Anthranilodiessigsäure mit 500 k Kali und 300 k gebranntem Kalk vermischt. Die Mischung wird sodann 1 Stunde auf 300° erwärmt. Nach dem Erkalten löst man in Wasser und scheidet nach dem Abfiltriren durch Einleiten von Luft den Indigo ab. — VI. 253 k Anthranilodiessigsäure oder 319 k Natriumsalz dieser Säure werden in 1000 k kochendes Essigsäureanhydrid eingetragen. Unter Kohlensäureentwickelung geht die Säure bez. das Salz in Lösung. Nach beendeter Kohlensäureentwickelung wird das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vacuum abdestillirt und der Rückstand mit Wasser behandelt. Die sich dabei abscheidende Acetylverbindung lässt sich durch Erwärmen mit Sodalösung in die Indoxyloessigsäure überführen. — VII. 319 k Natriumsalz der Anthranilodiessigsäure werden mit 400 k Chlorzink innig vermischt. Das Gemisch wird 1 Stunde auf 200 bis 250° erhitzt. Nach dem Erkalten wird in Wasser gelöst und das entstandene Salz der Indoxyloessigsäure durch Luft in das Salz der Indigoessigsäure verwandelt.

Violettrother Indigofarbstoff. Derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 128 727) ist es gelungen, einen Dichlorindigo darzustellen, welcher denjenigen der Pat. 30 329 und 33 064 isomer ist, aber eine leuchtend rothviolette Nüance besitzt. Dieser weist trotz dieser grossen Abweichung im Farbenton sämmtliche dem Indigoblau zukommenden Echtheitseigenschaften auf, lässt sich genau wie dieser küpen u. s. w. Durch Sulfirung mit rauchender Schwefelsäure geht er in eine wasserlösliche Sulfosäure über, welche Wolle in blauen Tönen anfärbt. Die Stellung des Halogens in den substituirten Indigofarbstoffen ist somit von grösster Bedeutung; während die Metastellung zur Seitenkette einen blauen Indigo liefert, verursacht die Parastellung die Bildung eines violetten Farbstoffs. — Das vorliegende Verfahren besteht darin,

dass man p-Chlor-o-nitrobenzaldehyd nach bekannten Methoden in den Indigofarbstoff verwandelt. — Zur Darstellung des p-Chlor-o-nitrobenzaldehyds führt man entweder p-Chlortoluol durch Chloriren der Seitenkette, oder Benzylchlorid durch Chloriren im Kern in p-Chlorbenzylchlorid über (Ann. 146, 320), nitrirt dieses in üblicher Weise und wandelt das Nitrochlorbenzylchlorid nach bekannten Methoden in p-Chlor-o-nitrobenzaldehyd um, sei es durch Behandeln mit Natriumacetat oder Soda, oder gemäss Pat. 91 503; oder man führt p-Chlor-o-nitrotoluol, erhältlich durch Nitriren von p-Chlortoluol (Ber. deutsch. 7, 797 und 19, 2439) sowie aus o-Nitro-p-toluidin (Ann. 158, 336) durch Chloriren in p-Chlor-o-nitrobenzylchlorid und dies wie oben weiter in den entsprechenden Aldehyd über. Endlich kann das Verfahren darin bestehen, dass man p-Chlor-o-nitrotoluol durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure von 30 bis 45° B. bei Temperaturen von über 100° (z. B. 145 bis 165°) unter Anwendung von Druck direct in den p-Chlor-o-nitrobenzaldehyd überführt. Der auf die eine oder andere Weise dargestellte p-Chlor-o-nitrobenzaldehyd schmilzt bei 67 bis 68°; er ist in Aceton sehr leicht löslich und liefert eine krystallinische Bisulfitverbindung. — Die Umwandlung des erhaltenen p-Chlor-o-nitrobenzaldehyds in den Indigofarbstoff wird nach den für die Darstellung von Indigo aus o-Nitrobenzaldehyd bekannten Methoden bewirkt, insbesondere durch Behandeln mit Aceton und Alkali. Es kann dies sowohl direct geschehen, als auch in der Weise, dass man das intermediär entstehende p-Chlor-o-nitrophenylmilchsäuremethylketon zuerst isolirt und entweder als solches oder nach vorheriger Umwandlung in seine Bisulfitverbindung ausserhalb oder auf der Faser durch Alkali in den Indigo überführt. — Zur Darstellung von p-Dichlorindigo lässt man in ein Gemisch von 100 Th. p-Chlor-o-nitrobenzaldehyd, 400 Th. Aceton und 100 Th. Wasser unter Abkühlung 1000 Th. Natronlauge von 1 Proc. Gehalt an NaOH einfliessen. Der p-Dichlorindigo fällt alsbald aus. Er wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Der Farbstoff bildet ein braunrothes Pulver, das beim Streichen mit einem harten Gegenstand intensiven schwarzen Metallglanz annimmt und beim Erhitzen in bordeauxrothen Dämpfen sublimirt, die sich krystallinisch niederschlagen. Er ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich, dagegen in siedendem Nitrobenzol oder Anilin mit bordeauxrother Farbe löslich und scheidet sich beim Erkalten aus der Lösung wieder aus. Er lässt sich wie gewöhnlicher Indigo küpen und färbt Wolle und Baumwolle in der Küpe mit violettrother Farbe wasch- und lichtecht an. Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure bildet er eine wasserlösliche Sulfosäure, die Wolle schön blau anfärbt. Die Sulfirung findet am leichtesten statt durch Eintragen des p-Chlorindigos in Schwefelsäue, welche die berechnete Menge freies Anhydrid enthält, und zwar in Form von 3- bis 4proc. Oleum; die Reaction verläuft bei gewöhnlicher Temperatur. Das erhaltene Product enthält Chlor als wesentlichen Bestandtheil, ist von der gewöhnlichen Indigosulfosäure verschieden und färbt Wolle rothstichiger als letztere an. Die Sulfo-

säure ist u. A. charakterisirt durch ein schwer lösliches Barytsalz, welches sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren lässt.

Verfahren zur Darstellung von Bromderivaten des Indigos nach derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 132 266). Behandelt man Indoxyl unter geeigneten Bedingungen, z. B. bei Gegenwart eines neutralen oder sauren Lösungsmittels, so lange mit Brom, bis eine Probe ergibt, dass kein Indoxyl mehr vorhanden ist, so erhält man als Reactionsproduct ein Bromindoxyl. Dieses bildet einen gelben, in Wasser und Säuren unlöslichen bez. kaum löslichen Körper. Hierbei tritt offenbar sowohl im Pyrrol- wie im Benzolkern eine Substitution ein. Es wurde nun gefunden, dass dieses Bromindoxyl fähig ist, unter Abspaltung von Bromwasserstoff in einen bromsubstituirten Indigo überzugehen. Während aber für die Ueberführung von Indoxyl in gewöhnlichen Indigo ein Oxydationsmittel, wie Sauerstoff u. s. w., erforderlich ist, findet die Umwandlung von Bromindoxyl in Bromindigo schon ohne Anwesenheit eines oxydirenden Mittels statt. Diese Umwandlung lässt sich durch eine Reihe verschiedener Mittel bewirken, unter denen organische Basen, wie Pyridin, Anilin u. s. w., in erster Reihe genannt seien, als welche aber auch schwach alkalisch wirkende Salze, wie Natriumacetat in wässeriger oder alkoholischer Lösung, anwendbar sind. Desgleichen erfolgt die Abspaltung von Bromwasserstoff durch Erhitzen des Bromindoxyls mit Wasser auf höhere Temperaturen oder mit verdünnten Mineralsäuren, allmählich sogar schon bei längerem Stehen der Verbindung iu feuchtem Zustand. Ueberdies aber können die zur Ueberführung von Indoxyl in Indigo gebräuchlichen, gleichzeitig oxydirenden Mittel, wie Alkali bei Gegenwart von Luft oder Eisenchlorid, auch hier zur Anwendung gelangen. Diese überraschende Bildung eines Indigofarbstoffs dürfte darauf beruhen, dass unter dem Einfluss der genannten Verbindungen zwei Molecüle Bromindoxyl derart zusammentreten, dass Brom des einen Pyrrolkerns mit Wasserstoff des anderen als Bromwasserstoff austritt. Selbstredend liefert in beschriebener Weise das Bromindoxyl unter Zusammentritt zweier gleicher Molecüle einen symmetrischen, in beiden Benzolkernen substituirten Bromindigo. Das beschriebene Verfahren gestattet aber auch zwei ungleiche Indoxylmolecüle zu verketten. So gelangt man zu einem nur in einem Benzolkern bromsubstituirten Indigo bez. zu dessen Leukoverbindung, wenn man ein Molecül Bromindoxyl mit einem Molecül Indoxyl vereinigt. Man verfährt hierzu z. B. in der Art, dass man in die alkalische Lösung eines molecularen Gemisches beider Körper Sauerstoff einleitet. Die nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen bromirten Indigos bilden blaue, metallglänzende Pulver, welche mit tiefvioletten Dämpfen sublimiren und sich vom gewöhnlichen Indigo durch ihren Bromgehalt sowie durch eine violettere Nüance unterscheiden.

Zur näheren Charakterisirung der in Frage stehenden Farbstoffe diene die nachstehende Reactionstabelle, aus welcher die Unterschiede ersichtlich sind:

Lösung in	Gewöhnlicher Indigo	Nach vorliegendem Verfahren hergestellter		p-Dibromindigo
		halbseitig bromirter Indigo	Bromindigo	
Schwefelsäure conc.	gelbgrün	braungrün	grünlich blau	grün
Eisessig kochend	grünlich blau, wenig löslich	röthlich blau, wenig löslich	blau, sehr wenig löslich	blau, fast unlöslich
Eisessig kalt	fast unlöslich	löslicher als gewöhnlicher Indigo	löslicher als gewöhnlicher Indigo	fast völlig unlöslich
Anilin kalt	blau, wenig löslich	blau, ziemlich löslich	grünblau, ziemlich löslich	unlöslich
Schwefelkohlenstoff	unlöslich	grünlich, ziemlich löslich	blau, wenig löslich	unlöslich
Chloroform	röthlich blau, sehr wenig löslich	blau, beträchtlich löslich	blau, ziemlich löslich	röthlich blau, sehr wenig löslich
Küpe	rein gelb	braungelb	braungelb	braungelb

Zur Erläuterung des Verfahrens dienen folgende Beispiele:

Beispiel I.

Zu einer Lösung von 13 Th. Indoxyl in etwa 1 *l* Wasser wird nach Zusatz von Eis und Salzsäure (bis zur stark sauren Reaction) so viel Bromwasser langsam hinzugefügt (48 Th. Brom), bis in einer Tüpfelprobe der Auslauf auf Zusatz von Alkali keine Indigobildung mehr erkennen lässt. Der hellgelbe Niederschlag von bromirten Indoxyl wird abgesaugt und gewaschen. An Stelle von Indoxyl können mit demselben Erfolg Lösungen indoxylhaltiger Indigoschmelzen, wie man solche z. B. nach dem Verfahren des Pat. 85 071 erhält, verwendet werden, nachdem sie eiskalt mit Salzsäure angesäuert worden sind.

Beispiel II.

10 Th. des nach Beispiel I dargestellten bromirten Indoxyls (trocken, oder auch in feuchtem Zustand) werden in 50 Th. Pyridinbase eingetragen und alsdann einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, bis keine Zunahme der Indigobildung mehr stattfindet. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und der Farbstoff durch Waschen mit Alkohol von anhaftendem Pyridin befreit. In obigem Beispiel kann das Pyridin mit dem gleichen Erfolg durch andere bromwasserstoffentziehende Basen, wie Anilin oder Diäthylanilin ersetzt werden.

Beispiel III.

10 Th. des nach Beispiel I dargestellten bromirten Indoxyls werden in etwa 50 Th. Alkohol gelöst und zu der Lösung 3 Th. krystallisirtes Natriumacetat hinzugegeben. Man erhitzt alsdann einige Zeit zum Sieden.

Nach dem Abkühlen wird der gebildete Farbstoff abgesaugt und durch Waschen mit Wasser von etwa ausgeschiedenem Acetat und Bromnatrium befreit.

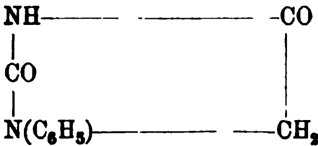
Beispiel IV.

Das nach Beipiel I erhaltene Bromindoxyl wird in eine alkalische Lösung von 13 Th. Indoxyl eingetragen und die Mischung hierauf durch Einleiten von Luft oxydirt. Nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen bildet der entstandene Farbstoff ein blaues Pulver; er sublimirt violett, unterscheidet sich aber im Färbevermögen durch seine röthere, feurige Nüance von gewöhnlichem Indigo.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Bromderivaten des Indigos bez. deren Leukoverbindungen, darin bestehend, dass man je 2 Molecüle bromirtes Indoxyl mit einander oder 1 Molecül dieses Körpers mit 1 Molecül Indoxyl unter Bromwasserstoffabspaltung condensirt.

Darstellung von Indoxyl. Nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 137 208) wurde gefunden, dass die Bildung von Indoxyl aus der Methylanthranilsäure in glatter Weise erfolgt, wenn man auf die Salze der Säure Natriumamid einwirken lässt. Erhitzt man z. B. ein Gemenge von etwa gleichen Theilen methylanthranilsaurem Kalium und Natriumamid zum Schmelzen, so erhält man eine orangegelbe Schmelze, welche, nach dem Erkalten in Wasser gelöst, an der Luft reichlich Indigoblau abscheidet. Indessen ist die Einwirkung des Natriumamids auf die methylanthranilsauren Salze äusserst heftig; unter Umständen kann dieselbe explosionsartig, unter Feuererscheinung vor sich gehen, wobei natürlich ein Theil der organischen Substanz zerstört wird. Es empfiehlt sich darum, die Reaction durch Zusatz von passenden Verdünnungsmitteln zu mildern. Als derartige Verdünnungsmittel wurden erkannt die Hydroxyde und die Cyanide der Alkalimetalle. — In einer passenden, mit Rührwerk versehenen Retorte wird ein Gemenge von 70 k Aetzkali und 15 k Natriumamid zum Schmelzen gebracht. In das schmelzende Gemenge trägt man nun, unter beständigem Rühren, bei etwa 220 bis 240° ein: 20 k trockenes, feingemahlenes methylanthranilsaures Kalium oder die äquivalente Menge eines anderen Alkali- oder Erdalkalisalzes der Methylanthranilsäure. Sobald alles eingetragen ist, erhitzt man unter beständigem Rühren etwa noch $^1/_2$ Stunde auf die gleiche Temperatur. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in Wasser gelöst. Die Lösung kann man in bekannter Weise entweder auf Indoxyl oder auf Indigo verarbeiten. — Will man bei der Schmelze Cyanalkalien als Verdünnungsmittel anwenden, so bringt man z. B. ein Gemenge von 15 k Cyankalium und 15 k Natriumamid zum Schmelzen und trägt bei etwa 230° ein 20 k methylanthranilsaures Kali. Der Verlauf der Schmelze und deren Aufarbeitung sind die gleichen wie im ersten Beispiele.

Herstellung von Indigo. Nach Angabe derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 132 477) liefert das α-Phenylhydantoin (α-Phenylglycolylharnstoff)



beim Erhitzen mit ätzenden Alkalien oder Alkaliamiden oder mit Gemengen dieser Körper orangegelbe Schmelzen, welche, in Wasser aufgelöst, unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs Indigo abscheiden. Die Einwirkung der Aetzalkalien erfolgt bei Temperaturen von etwa 230 bis 280°, die der Alkaliamide bereits bei niederen Temperaturen, etwa beim Schmelzpunkte des Natriumamids (125°), rasch und vollkommen jedoch bei etwa 200°. Da die Einwirkung des Natriumamids auf das α-Phenylhydantoin eine äusserst heftige ist, so empfiehlt es sich, sie durch Zusatz von Aetzalkalien zu mildern. — Verschmilzt man an Stelle des α-Phenylhydantoins dessen Homologe, z. B. das α-o-Tolyl- oder das α-p-Tolylhydantoin mit Aetzalkalien, Alkaliamiden oder mit Gemengen dieser Körper, so erhält man die bekannten homologen Indigos. — Beispiel I. Zur Darstellung von Dimethylindigo durch Verschmelzen von o-Tolylhydantoin mit Aetzalkali werden 21 Th. o-Tolylhydantoin mit 35 Th. gepulvertem Aetzkali innigst vermengt und in einem passenden Gefässe bei Luftabschluss so lange auf etwa 230 bis 280° erhitzt, bis die Schmelze tief orangegelb erscheint und ruhig fliesst. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser und kann nun in bekannter Weise entweder Methylindoxyl gewinnen oder durch Einblasen von Luft oder (nach vorherigem Ansäuren der Lösung) durch Oxydationsmittel in bekannter Weise Dimethylindigo abscheiden. — II. Zur Darstellung von Indigo durch Verschmelzen von α-Phenylhydantoin mit Alkaliamid wird ein Gemenge von 40 Th. Aetzalkali, 30 Th. Aetznatron und 10 Th. Natriumamid zum Schmelzen gebracht, worauf man bei etwa 200° 10 Th. α-Phenylhydantoin einträgt. Die Schmelze ist fertig, sobald die Ammoniakentwickelung nachlässt. Man lässt nun die Schmelze erkalten, löst in Wasser auf und kann aus dieser Lösung entweder in bekannter Weise Indoxyl gewinnen oder Indigo abscheiden.

Reinigen von künstlichem Indigo. Nach Angabe derselben Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 134 139) enthält der künstliche Indigo (zumal derjenige, welcher nach dem Heumann'schen Verfahren durch Verschmelzen des Phenylglycins, dessen Homologen und deren Carbonsäuren mit Aetzalkalien oder mit Alkaliamiden entstanden ist) stets eine nicht unerhebliche Menge braunroth bis roth gefärbter Nebenproducte. Ein Theil dieser Producte ist sowohl in verdünnten Säuren als auch in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (Alkohol, Aceton u. s. w.) leicht löslich und kann demnach leicht entfernt werden; der Rest dagegen widersteht hartnäckig allen praktisch in Betracht kommenden Lösungsmitteln, kann demnach aus dem künstlichen Indigo nicht entfernt werden und macht sich bei der Verwendung des letzteren in der Färberei störend bemerk-

bar. Das vorliegende Verfahren gründet sich nun auf die Thatsache, dass die Begleitproducte des künstlichen Indigos sich in Pyridin und dessen Homologen leicht auflösen und daher durch Extraction des Rohindigos mit Pyridinbasen entfernt werden können. Praktisch in Betracht kommen hier die Pyridinbasen, welche aus dem Steinkohlentheer, Schiefertheer, Braunkohlentheer und aus Knochenöl nach bekannten Verfahren gewonnen werden. — Ein zweckmässig eingerichteter, mit Rührwerk versehener Kessel, in einem (vorerst noch kalt gehaltenen) Wasserbade stehend, wird mit 400 bis 500 k der erwähnten Pyridinbasen beschickt, worauf man unter Rühren langsam 100 k gemahlenen künstlichen Indigo einträgt. Nunmehr wird das Wasserbad zum Sieden erhitzt und der Indigo während einiger Stunden der Einwirkung des Pyridins ausgesetzt. Hierauf wird durch eine Filterpresse filtrirt und der Indigo in der Presse so lange mit frischem Pyridin gewaschen, bis letzteres nicht mehr roth, sondern farblos oder schwach bläulich abläuft. Der Indigo wird nunmehr mit Wasser und endlich mit verdünnten Säuren vom Pyridin befreit, dann getrocknet und in handelsfähige Form gebracht.

Die neutralen Ester der Nitrosophenylglycincarbonsäure gehen nach Chemische Fabrik von Heyden (D. R. P. Nr. 134 986) ausserordentlich leicht in Producte der Indoxylgruppe über, und zwar unter Bedingungen, unter denen aus der Nitrosophenylglycincarbonsäure selbst keine Indoxylderivate erhalten werden. Diese als Zwischenproducte für die Indigofabrikation wichtigen Ester stellt man vortheilhaft her durch Einwirkung nitrosirender Mittel auf die neutralen Ester der Phenylglycin-o-carbonsäure. — Beispiel I. 251 Th. Phenylglycin-o-carbonsäurediäthylester werden in 1000 Th. Eisessig gelöst und in die eisgekühlte Mischung eine Lösung von 70 bis 72 Th. Natriumnitrit in 200 Th. Wasser unter gutem Rühren einfliessen gelassen. Man giesst dann in Eiswasser, wobei der Nitrosodiester sich abscheidet. Ersetzt man im vorstehenden Beispiel das Derivat der Anthranilsäure durch Derivate von kernsubstituirten Anthranilsäuren, so gelangt man zu den Estern von kernsubstituirten Nitrosophenylglycin-o-carbonsäuren. — II. 330 Th. p-Bromphenylglycin-o-carbonsäurediäthylester (vom FP. 97°, hergestellt durch Bromirung von Phenylglycin-o-carbonsäurediäthylester in Eisessiglösung) werden in 1500 Th. Benzol gelöst und mit 1500 Th. einer 5proc. Schwefelsäure mittels eines schnell gehenden Rührwerkes innig gemischt. Man lässt dann unter guter Kühlung eine Lösung von 70 bis 72 Th. Natriumnitrit in 200 Th. Wasser langsam zufliessen; zum Schluss wird die Benzolschicht, welche den gebildeten Nitrosoester enthält, abgezogen, mehrfach mit Wasser und ganz verdünnter Sodalösung gewaschen und durch Abdestilliren des Benzols der Nitrosoester als schweres, dunkelrothes Oel gewonnen. — Man kann die Nitrosirung auch mit den anderen üblichen Nitrosirungsmitteln ausführen. Die Nitrosophenylglycin-o-carbonsäureester sind leicht zersetzliche Oele, welche selbst im Vacuum nicht destillirbar sind.

Sie gehen im Gegensatz zur nicht oder nicht vollkommen esterificirten Nitrosophenylglycin-o-carbonsäure durch Einwirkung von Alkalien mit bemerkenswerther Leichtigkeit in Indoxylderivate über.

Zur Herstellung von Indigo und kernsubstituirten Indigos werden nach Angabe der Chemischen Fabrik von Heyden (D. R. P. Nr. 135 564) die Nitrosodialkylester von kernsubstituirter oder nicht substituirter Phenylglycin-o-carbonsäure mit Alkalien behandelt. 1 Th. Nitrosophenylglycin-o-carbonsäurediäthylester wird mit 10 Th. 20proc. Kalilauge rasch am Rückflusskühler unter möglichstem Luftabschluss zum Sieden erhitzt. Nachdem sich der Ester vollkommen gelöst hat, wird abgekühlt und durch den Kesselinhalt Luft geleitet, wobei sich der Indigofarbstoff abscheidet. Kernsubstituirte Indigofarbstoffe werden erhalten durch Anwendung von nitrosirtem, kernsubstituirtem Phenylglycin-o-carbonsäureester.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 135 565) ist es zweckmässig, die Alkalibehandlung der Nitrosoester bei Gegenwart von Reductionsmitteln durchzuführen. — Beispiel I. 100 Th. des Nitrosophenylglycin-o-carbonsäurediäthylesters werden in 900 Th. einer 10proc. wässerigen Schwefelnatriumlösung eingetragen und unter gutem Rühren auf dem Wasserbade bis zum Eintreten einer ziemlich lebhaften Reaction erhitzt. Nach Beendigung der Reaction lässt man 180 Th. einer 34proc. Natronlauge zulaufen und erhitzt noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade, bis die Küpenbildung vollendet ist. Hierauf verdünnt man mit 1000 Th. Wasser und fällt den Indigo durch Einleiten eines Luftstromes aus. Der Indigo wird filtrirt, gewaschen und getrocknet. — Statt erst mit Alkalisulfid und darauf mit Natronlauge zu behandeln, kann man auch Alkalisulfid allein und überhaupt solche Substanzen anwenden, welche gleichzeitig alkalisch und reducirend wirken.

Die Herstellung von Indigo aus den (fertigen oder intermediär während der Reaction sich bildenden) Seitenkettensubstitutionsproducten der Phenylglycin-o-carbonsäure von der Formel

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO(OR)_I\\ N\left\langle\begin{matrix}CH_2CO(OR)_{II}\\ R_{III},\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

wobei auch 1 oder 2 der 3 R durch Wasserstoff ersetzt sein dürfen und I und II ein- oder mehratomige Alkoholreste, Amid oder substituirtes Amid, III einen Säurerest bedeuten, geschieht nach Angabe der Chemischen Fabrik von Heyden (D. R. P. Nr. 135 638) durch Erhitzen mit gewissen hochsiedenden, Alkoholhydroxyl enthaltenden Stoffen, nämlich Milchsäure, Ricinolsäure, deren Glycerinester (Ricinusöl), Glycerin, Mannit und den Estern der beiden letzteren, event. unter Zusatz einer organischen Säure, eines Salzes oder Glycerinesters derselben und Behandeln des entstandenen Leukoproductes mit den üblichen Oxydationsmitteln, z. B. Luft, in Gegenwart von Alkali. — Beispiel I. 1 Th. Phenylglycin-o-carbonsäuremonoäthylester von der Formel

$$C_6H_4\begin{cases}COOC_2H_5\\N\begin{cases}CH_2COOH\\H\end{cases}\end{cases}$$

(Ber. deutsch. 33, 554 und Pat. 122 687) wird mit 3 Th. Glycerin unter gutem Rühren auf den Siedepunkt des Glycerins erhitzt. Der Ester geht zunächst in Lösung; diese färbt sich und beginnt zuletzt, falls der Luftzutritt nicht verhindert wird, an der Oberfläche Indigo abzuscheiden. Ist dieser Punkt erreicht, so lässt man die Masse abkühlen und in die hundertfache Menge Wasser einfliessen. Man macht durch Zusatz von Natronlauge alkalisch, erwärmt auf 60 bis 70° und leitet Luft durch die entstehende Küpe, aus der sich der Indigo abscheidet. Statt Glycerin können auch Mannit, Acetin und andere Glycerinester verwendet werden. — II. 1 Th. Acetphenylglycin-o-carbonsäurediäthylester

$$C_6H_4\begin{cases}COOC_2H_5\\N\begin{cases}CH_2COOC_2H_5\\COCH_3\end{cases}\end{cases}$$

(Ber. deutsch. 33, 556) wird in 3 Th. Glycerin eingetragen und im Uebrigen wie in Beispiel I behandelt. Der Verlauf des Processes und die Aufarbeitung des Reactionsproductes sind dieselben wie in Beispiel I. Statt Glycerin können auch hier Mannit, Milchsäure, Acetin, Ricinusöl und andere Glycerinester verwendet werden. Unterbricht man die Reaction nach dem Erhitzen, unterlässt man also die nachfolgende Oxydationsoperation, so kann man das Reactionsproduct, welches den indigobildenden Stoff enthält, zum Erzeugen von I n d i g o a u f d e r F a s e r verwenden. Der Zusatz von organischen Säuren (z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Oxalsäure, Benzoësäure) und deren Salzen und Glycerinestern wirkt auf die Reaction befördernd. — III. Phenylglycin-o-carbonsäurediäthylester (Ann. 301, 349 und Pat. 111 911) wird nach Beispiel I behandelt unter Zusatz von Natriumlactat oder -acetat. Aus dem Reactionsproduct wird in der angegebenen Weise Indigo abgeschieden. Statt der Acetylgruppe können auch andere Säurereste die Stelle von III in der oben angegebenen Formel einnehmen. Statt des Aethylalkoholrestes können ein- und mehratomige Alkoholreste sowie Amid- und substituirte Amidreste die Stelle von I und II vertreten. Wie schon erwähnt, lässt sich das Verfahren auch ausführen, wenn 1 oder 2 der 3 R durch Wasserstoff ersetzt sind, z. B. IV. Acetylphenylglycin-o-carbonsäure (Pat. 102 893 u. 122 473)

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\N\begin{cases}CH_2COOH\\COCH_3\end{cases}\end{cases}$$

wird behandelt, wie in Beispiel I angegeben. Es ist nicht nöthig, von fertig gebildeten Seitenkettensubstitutionsproducten der Phenylglycin-o-carbonsäure auszugehen, man kann diese auch erst während der Reaction als Zwischenproducte entstehen lassen. — Oder 1 Th. Phenylglycin-o-carbonsäure wird mit 1 Th. Acetin und 3 Th. Glycerin erhitzt.

Die Phenylglycin-o-carbonsäure gibt mit dem Acetin intermediär Acetylphenylglycin-o-carbonsäure, welche nun weiter reagirt wie oben. Setzt man ausser Acetin noch essigsaures Natrium zur Reaction, so bilden sich intermediär Salze der Acetphenylglycin-o-carbonsäure. — V. Acetylphenylglycin-o-carbonsäuremonoäthylester von der Formel

$$C_6H_4\begin{cases}COOC_2H_5\\ N\begin{cases}CH_2COOH\\ COCH_3\end{cases}\end{cases}$$

(hergestellt nach Ber. deutsch. 33, 3184) wird mit Glycerin oder Acetin gemäss Beispiel I erhitzt. — VI. Phenylglycin-o-carbonsäuremonoäthylesterurethan

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\ N\begin{cases}CH_2COOC_2H_5\\ COOC_2H_5\end{cases}\end{cases} \text{ und}$$

$$C_6H_4\begin{cases}COOC_2H_5\\ N\begin{cases}CH_2COOH\\ COOC_2H_5\end{cases}\end{cases}$$

(hergestellt durch Einwirkung von Chlorameisensäureester auf Phenylglycin-o-carbonsäuremonoäthylester) wird mit Glycerin behandelt nach Beispiel I. — VII. 20 k des Phenylglycinamid-o-carbonsäureäthylesters (Ber. deutsch. 33, 555)

$$C_6H_4\begin{cases}—COOC_2H_5\\ —NHCH_2CONH_2\end{cases}$$

werden mit 100 k Glycerin so lange erhitzt, bis die anfangs gelbbraune Schmelze einen grünblauen Ton angenommen hat, was zwischen 220 und 270° eintritt. Hierauf wird die Masse in 2 hl 5proc. Natronlauge gegossen und bis zur Lösung gekocht. Beim Luftdurchleiten scheidet sich der Indigo in blauen Flocken ab. — VIII. 20 k Phenylglycinanil-o-carbonsäureamid

$$C_6H_4\begin{cases}—CONH_2\\ —NHCH_2CONHC_6H_5\end{cases}$$

(Schmelzp. 185°, aus Chloracetanilid und Amidobenzamid) werden mit 50 k Glycerin unter gutem Rühren auf etwa 250° erhitzt. Nachdem die anfangs gelbbraune Schmelze eine grüne Farbe angenommen hat, giesst man sie in 2 hl 5proc. Natronlauge. Das bei der Reaction abgespaltene Anilin wird mit Wasserdampf abgetrieben. Man erhält zuletzt den Indigo durch Luftdurchleiten. — IX. 20 k Phenylglycin-o-carbonsäurediamid (Ber. deutsch. 33, 555) werden mit 200 k Glycerin unter gutem Rühren erhitzt. Nachdem die Schmelze einen grünblauen Ton angenommen hat, wird sie auf ungefähr 150° abgekühlt und in eine Lösung von 20 k Aetznatron in 5 hl Wasser eingegossen. Den Indigo erhält man wie im vorhergehenden Beispiel durch Luftdurchleiten. —

Werden die kernsubstituirten Derivate der Phenylglycin-o-carbonsäure der Reaction unterworfen, so entstehen die entsprechenden kernsubstituirten Indigofarbstoffe. — X. m-Chlorphenylglycin-o-carbonsäuremonoäthylester von der Formel

$$C_6H_3\begin{cases}Cl(1)\\COOC_2H_5(3)\\NH.CH_2.COOH(4)\end{cases}$$

(aus Chloranthranilsäureester und Chloressigsäure) wird nach Beispiel I behandelt.

Verfahren zur Darstellung von Indoxylderivaten aus aromatischen Glycinen nach Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler (D. R. P. Nr. 137955) ist gekennzeichnet durch die Anwendung von Alkaliamiden als Condensationsmittel. — Beispiel I. 3 Th. Natriumamid werden geschmolzen und auf 180° erhitzt und in diese dünne Schmelze wird unter Umrühren allmählich ein Theil Phenylglycinnatrium eingetragen. — II. 1 Th. Natriumamid und 2 Th. Cyankalium 98- bis 100proc. werden geschmolzen und auf 230° gebracht, und in das Gemisch wird allmählich 1 Th. Phenylglycinnatrium eingetragen. Das Cyankalium nimmt nicht an der Reaction theil, sondern dient lediglich als Verdünnungsmittel und wird nahezu quantitativ wiedergewonnen. — III. 1 Th. Kaliumamid und 2 Th. reines Cyannatrium werden zusammen geschmolzen und auf 230° gebracht, und in das Gemisch wird allmählich 1 Th. Phenylglycinnatrium eingetragen. — IV. In eine Schmelze aus 2 Th. Natriumamid und 3,5 Th. Cyankalium werden bei 230° 2 Th. Phenylglycin allmählich unter Umrühren eingetragen. — V. 1 Th. Natriumamid, 1 Th. Aetzkali, 1 Th. Aetznatron, 1 Th. Cyankalium werden zusammen geschmolzen und bei 220° 1 Th. Phenylglycinester eingetragen. — VI. 1 Th. Natriumamid, 2 Th. Cyankalium geschmolzen und 1 Th. p-Tolylglycinnatrium bei 250° eingetragen. — VII. 3 Th. Phenylglycin-o-carbonsaures Natron und 2 Th. Natriumamid werden innig gemischt und nach und nach in ein auf 250° erhitztes Gefäss eingetragen.

Monoacetylverbindungen der Indoxylsäure und des Indoxyls nach D. Vorländer und B. Drescher (D. R. P. Nr. 131400). — Zur Darstellung von Salzen der Monoacetindoxylsäure löst man 2 Th. der nach Forrer bereiteten Schmelze von indoxylsaurem Natrium und Natriumhydroxyd unter Kühlung in 4 Th. Wasser auf und neutralisirt das überschüssige Alkali grösstentheils durch Zusatz von 1 bis $1^1/_2$ Th. Eisessig oder der entsprechenden Menge wasserhaltiger Essigsäure. Die eiskalte alkalische Lösung wird in einer sauerstofffreien Atmosphäre mit etwa 1 Th. Essigsäureanhydrid, das man portionenweise hinzufügt, geschüttelt, bis die Lösung sauer reagirt. Das Natriumsalz der Acetindoxylsäure scheidet sich während des Schüttelns mit Essigsäureanhydrid krystallinisch ab. Man löst das Salz, um es zu reinigen, in wenig kaltem, essigsäurehaltigem Wasser auf und sättigt die

von geringen Mengen Acetindoxyl und Indigo filtrirte Lösung mit essigsaurem Natrium. Hierbei krystallisirt das Natriumsalz in Form glänzend weisser, krystallwasserhaltiger Blättchen aus. Beim Trocknen färbt es sich grau bläulich, sonst ist es vollkommen luft- und lichtbeständig. Das Kaliumsalz der Acetindoxylsäure wird in derselben Weise wie das Natriumsalz aus indoxylsaurem Kalium dargestellt; es enthält nach dem Umkrystallisiren aus concentrirter Kaliumacetatlösung gewöhnlich 1 Mol. Gewicht Krystallwasser. — Die Salze des Calciums, des Baryums und der meisten anderen Metalle, z. B. Zink, Mangan, Blei, Silber, sind in Wasser wenig löslich. Das Magnesiumsalz krystallisirt beim Vermischen der schwach essigsauren Lösung der Alkalisalze mit Magnesiumchlorid oder Magnesiumsulfatlösung nach kurzem Stehen in glänzenden Blättchen aus. — Man kann bei der Acetylirung der in Alkalilauge gelösten indoxylsauren Salze das Essigsäureanhydrid durch Acetylchlorid uud zum Neutralisiren des Alkalis die Essigsäure durch Salzsäure, Schwefelsäure oder durch andere Säuren ersetzen. Bei Anwendung von Essigsäure oder von schwachen Säuren, z. B. Phosphorsäure, ist es unwesentlich, ob die indoxylsauren Salze in überschüssiger Alkalilauge oder in den sauer, neutral oder alkalisch reagirenden Salzen jener schwachen Säuren aufgelöst sind. Je concentrirter die Salzlösung ist, um so besser kommen Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid zur Wirkung, da Salze die Säureanhydride und Chloride vor der Zersetzung durch Wasser und Alkalien schützen und somit für die Acetylirung erhalten. — Die Acetylirung lässt sich auch in der Weise ausführen, dass man das Gemenge von indoxylsaurem Salz und Alkali pulverisirt und in Abwesenheit von Wasser mit einer Benzollösung von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid behandelt. — Oder man acetylirt getrocknete Indoxylsäure durch längeres, z. B. fünftägiges Stehen bei Zimmertemperatur oder durch gelindes Erwärmen (z. B. 12 Stunden auf 30 bis 40°) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und stellt die Alkalisalze dar durch Auflösen der entstandenen Acetindoxylsäure in Alkalicarbonat- oder Alkaliacetatlösung. — Zur Abscheidung der Monoacetindoxylsäure aus ihren Salzen wird die Acetindoxylsäure z. B. durch verdünnte Salzsäure aus der wässerigen Lösung der Alkalisalze ausgefällt und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Sie ist in Alkohol und Aether leicht löslich, weniger in Benzol und Chloroform. Die farblose Säure nimmt beim Umkrystallisiren eine bläuliche Farbe an. Beim Erhitzen färbt sie sich bei etwa 160° grünlich und schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 175° unter Zersetzung. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt. Die Lösung in überschüssigem Alkalicarbonat ist farblos, wenn sie vor Luftzutritt geschützt wird; an der Luft färbt sie sich grün und nach kurzer Zeit bildet sich Indigo. — Darstellung von Mischungen, bestehend aus Monoacetindoxylsäure und dem in Alkalilauge löslichen Monoacetindoxyl. Beim Erwärmen von Indoxylsäure mit Essigsäureanhydrid spaltet sich Kohlendioxyd ab und man erhält Mischungen, welche Acetindoxylsäure

und je nach der Reactionstemperatur mehr oder weniger Acetindoxyl enthalten. Man erwärmt z. B. 1 Th. Indoxylsäure mit 3 Th. Essigsäureanhydrid etwa 12 Stunden auf 40° oder mit einer Mischung von 2 Th. Essigsäureanhydrid und 1 Th. Eisessig 3 Stunden auf 60°. Dann schüttelt man die Flüssigkeit mit Sodalösung bis zur neutralen Reaction unter Luftabschluss und filtrirt den aus Acetindoxyl und acetindoxylsaurem Natrium bestehenden Niederschlag ab. Um beide Verbindungen zu trennen, wird der Niederschlag nach dem Abpressen wiederholt mit Eiswasser verrieben, wobei Acetindoxyl ungelöst bleibt. Man kann auch das Gemenge von Acetindoxyl und Acetindoxylsäure aus der Lösung in überschüssigem Essigsäureanhydrid mit Wasser ausfällen, trocknen und mit Benzol oder Chloroform behandeln, wobei Acetindoxyl sich leicht auflöst, während Acetindoxylsäure grösstentheils ungelöst zurückbleibt. — Das so erhaltene Acetindoxyl krystallisirt aus heissem Wasser in flachen Nadeln oder Spiessen, schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 135° und löst sich leicht in kalter, verdünnter Alkalilauge auf. Die alkalische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Die Verbindung ist identisch mit dem Monoacetindoxyl, welches gemäss Pat. 108 761 aus Diacetindoxyl darstellbar ist. Sie kann durch Schütteln ihrer alkalischen Lösung mit Essigsäureanhydrid in das Diacetindoxyl übergeführt werden. — Darstellung von Mischungen, bestehend aus Monoacetindoxylsäure und dem in Alkalilauge unlöslichen Monoacetindoxyl. Bei der Verseifung von Indoxylsäureestern und bei der Condensation von Phenylglycincarbonsäure mit ätzendem Alkali oder Erdalkali bilden sich Gemenge von Salzen des Indoxyls und indoxylsauren Salzen. Um aus einem solchen Gemenge, z. B. aus einer Schmelze von 1 Th. phenylglycincarbonsaurem Alkali und 3 Th. Kaliumhydroxyd, die Acetylverbindungen darzustellen, löst man 5 Th. der Schmelze in der gleichen Menge Wasser auf, neutralisirt das Kaliumhydroxyd grösstentheils mit concentrirter Essigsäure und acetylirt durch Schütteln mit 1 Vol.-Th. Essigsäureanhydrid. Es bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, welcher aus einer Mischung von Acetindoxyl und acetindoxylsaurem Kalium besteht. Beide Verbindungen werden durch Verreiben mit Wasser von einander getrennt. Das so erhaltene Monoacetindoxyl krystallisirt aus Wasser und wenig Alkohol in Blättchen; Schmelzp. 126°. Es ist in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Chloroform leicht löslich und wird von kalter Alkalilauge nicht aufgenommen, jedoch beim Stehen mit Alkalilauge oder Sodalösung zersetzt. Aus der Eisessiglösung krystallisirt nach Zusatz von Natriumnitrit und Wasser Nitrosoacetindoxyl, $C_{10}H_8N_2O_2$, Schmelzp. 83°, in hellgelben Nadeln aus. Die alkoholische Lösung des Acetindoxyls gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Die Lösung in Eisessig färbt sich beim Erwärmen mit wenig concentrirter Salpetersäure oder mit Bromwasser violettroth. Durch diese Farbreaction, durch sein Verhalten bei der Nitrosirung und durch seine Unlöslichkeit in Alkalilauge unterscheidet es sich von dem isomeren, bei 135° schmelzenden Monoacetindoxyl. Das Kaliumsalz der Acetindoxyl-

säure kann man aus dem Filtrat von Acetindoxyl aussalzen. Zur Darstellung des in Alkalilauge löslichen Monobenzoylindoxyls erwärmt man eine Mischung von 1 Th. Indoxyl mit 2 Th. Benzoësäureanhydrid 4 Stunden auf 40°, befreit die Schmelze von Benzoësäure und Benzoësäureanhydrid durch Behandeln mit überschüssiger Sodalösung und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. Das so gewonnene Benzoylindoxyl schmilzt bei 123°. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser oder Sodalösung als voluminöser flockiger Niederschlag ausgefällt, der sich in Alkalilauge leicht löst. — Von den Acylverbindungen der Indoxylsäure und des Indoxyls sind die Monoacylindoxylsäuren wegen der Beständigkeit und Löslichkeit ihrer Alkalisalze in hervorragendem Maasse zur Erzeugung von Indigo auf der Faser geeignet.

Zur Darstellung von Mono- und Dibromindigo lässt A. Rathjen (D. R. P. Nr. 128575) Brom, bei Ausschluss von Wasser, auf Indigo direct, auch unter Anwendung von indiffereten Verdünnungs- oder Lösungsmitteln bei nicht zu hoher Temperatur einwirken. 1 Mol. fein gepulverter Indigo wird mit Eisessig gut durchfeuchtet und allmählich unter gutem Rühren mit einer Auflösung von 1 Mol. Brom in Eisessig versetzt. Man lässt einige Zeit stehen, kocht dann auf und filtrirt. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Der Monobromindigo sieht aus wie Indigo. Er löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit einer Farbe, die zwischen der gelbgrünen des Indigos und der smaragdgrünen des Dibromindigos liegt. — Monobromindigo sublimirt unter starker Verkohlung und Bildung von violettrothen Dämpfen. — Wie Indigo wird Bromindigo, jedoch etwas schwieriger, beim Behandeln mit Sulfurirungsmitteln sulfurirt. Er wird wie Indigo durch Reductionsmittel in die entsprechende Leukoverbindung übergeführt. — Für Dibromindigo wird 1 Mol. fein gepulverter Indigo mit Eisessig durchfeuchtet und unter gutem Rühren mit einer Auflösung von 2 Mol. Brom in Eisessig versetzt. Man lässt einige Zeit stehen, kocht dann auf und filtrirt. Das Product scheint identisch mit dem von Baeyer, Ber. deutsch. 12, 1315 beschriebenen Dibromindigo zu sein. — 5 Th. trockener, fein gepulverter Indigo werden unter guter Kühlung und gutem Rühren langsam mit 6,1 Th. Brom versetzt. Unter starker Entwickelung von Bromwasserstoffsäure bildet sich Dibromindigo.

Darstellung von Indigo. Lässt man nach J. R. Geigy & Cp. (D. R. P. Nr. 131934) auf eine saure Lösung von α-Isatinanilid Schwefelwasserstoff einwirken, so scheidet sich unter Abspaltung von Anilin ein schwefelhaltiger, in Wasser fast unlöslicher Körper in Form eines bräunlich grauen, voluminösen Niederschlages ab, der sich in Alkohol und Aether mit brauner Farbe löst. In dieser Verbindung, welche ungemein zersetzlicher Natur ist und bereits beim Auswaschen, Trocknen oder Umlösen schon theilweise in Indigo und Schwefel zerfällt, liegt ihren Reactionen nach das noch unbekannte α-Thioisatin von der Formel

$$C_6H_4\begin{matrix}N\\CO\end{matrix}C = SH$$

vor. — Analog dem Isatin, welches mit Aetzalkalien zuerst violettrothe Salze liefert, die bei Gegenwart von Wasser unter Entfärbung in Salze der Isatinsäure übergehen, gibt auch dieses α-Thioisatin mit Alkalien in wässeriger wie alkoholischer Lösung intensive, jedoch blauviolette Färbungen, die ebenfalls nach kurzer Zeit wieder verschwinden. Zum Unterschiede von Isatin geht das Thioisatinsäure über, sondern zerfällt in Schwefel und Indigo. Erwärmt man Thioisatin mit einer alkalischen Bleioxydlösung, so wird ihm der Schwefel entzogen und beim Ansäuern und Aufwärmen der entstandenen Lösung von isatinsaurem Natron scheidet sich wieder das gewöhnliche Isatin in rothen Nadeln ab. Auch in der Fähigkeit, mit Hydrazinen Farbstoffe zu liefern, stimmt das Thioisatin vollständig mit dem Isatin überein, nur dass die Farbstoffe gegenüber denen aus Isatin viel roth- bez. blaustichiger sind. — Der erwähnte Zerfall von α-Thioisatin in Schwefel und Indigo, auf dem das vorliegende Indigoverfahren beruht, findet ganz besonders leicht statt bei der Einwirkung sowohl von stark wie schwach alkalischen Mitteln, wie z. B. Aetzalkalien, Alkalicarbonaten und -bicarbonaten, Alkalisulfiden und -hydrosulfiden, Ammonik, Schwefelammonium, Erdalkalien u. s. w. auf das α-Thioisatin, und zwar meistens schon in der Kälte und bei Verwendung selbst sehr verdünnter Lösungen dieser Substanzen; ja gerade die schwächeren Alkalien wie Soda, Natriumbicarbonat, Magnesiumhydroxyd u. s. w. und die verdünnten Lösungen bewirken eine vollkommenere Umwandlung des Thioisatins in Indigo als z. B. stark alkalische concentrirte Lösungen. Als sehr vortheilhaft hat sich bei dieser Reaction die Gegenwart von etwas freiem Schwefelwasserstoff oder von einem löslichen Hydrosulfid gezeigt. Es erklärt sich vielleicht dadurch, dass vor dem Uebergang in Indigo das Thioisatin in ein Reductionsproduct übergeht und erst dieses sich unter Wiederabspaltung des Schwefelwasserstoffs in Indigo verwandelt, gemäss den Formeln:

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}CS\right)_2 + (H_2S)_2 = \left(C_6H_4\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}C\begin{matrix}H\\SH\end{matrix}\right)_2 + S_2$$

$$C_6H_4\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}C\begin{matrix}H\\SH\end{matrix} + \begin{matrix}HS\\H\end{matrix}C\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}C_6H_4 = C_6H_4\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}C:C\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}C_6H_4 + 2H_2S.$$

In 6 hl Wasser lässt man unter gutem Rühren gleichzeitig eine verdünnte Lösung von Natriumhydrosulfid, dargestellt durch Sättigen von 30 k Natronlauge von 25° B. mit Schwefelwasserstoff und Verdünnen mit 120 *l* Wasser, sowie eine erkaltete Lösung von 22 k *α*-Isatinanilid in 100 k concentrirter Schwefelsäure (z. B. nach dem Verfahren der Pat. 113 980 u. 113 981) in der Weise einfliessen, dass bis zum Schlusse sich stets überschüssiger Schwefelwasserstoff in der Lösung vorfindet. Sobald das Filtrat einer Probe mit verdünnter Schwefelnatriumlösung auch beim Stehen keine Fällung mehr liefert, wird der gebildete Niederschlag von *α*-Thioisatin abfiltrirt und durch Auswaschen annähernd von der anhaftenden Säure befreit. Die abfiltrirte, noch schwach saure und sehr voluminöse Paste von *α*-Thioisatin wird nun in einem mit Rührwerk und Abzug versehenen Gefäss mit 5 k der schon erwähnten, aus 25grädiger Natronlauge dargestellten Natriumhydrosulfidlösung, die man mit 1 hl Wasser noch verdünnt, gut durchgerührt. Nach ein bis zwei Stunden gibt man weiter 20 *l* einer 10proc. Sodalösung hinzu, worauf die Indigobildung sofort eintritt. Diese ist beendet, sobald eine Probe an heissen Alkohol kein Thioisatin mehr abgibt. Der in äusserst feiner Vertheilung ausgeschiedene Indigo wird abfiltrirt, zur Befreiung von beigemengtem Schwefel entweder noch im feuchten Zustande mit einer Natriumsulfidlösung aufgekocht, wieder filtrirt und gewaschen oder getrocknet in einem Extractionsapparat mit Schwefelkohlenstoff behandelt. — In diesem Beispiel kann man die Soda durch irgend einen der schon erwähnten alkalisch reagirenden Körper ersetzen; das Verfahren wie das Endresultat bleibt das nämliche.

Indigoblau aus o-Nitroacetophenon bespricht R. Camps (Arch. Pharm. 1902, 423), besonders die Reduction in saurer und neutraler Lösung.

Die Indigocultur und Herstellung von Indigo in Britisch-Indien bespricht A. Schulte im Hofe (Tropenpflanzer 1902, 70).

Die Indigoernte im J. 1902 in Ostindien. Nach dem amtlichen Schlussbericht der indischen Regierung wird das Ergebniss der Indigoernte 1902 im Vergleich zum vorhergehenden Jahre wie folgt geschätzt:

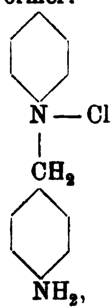
Provinzen	Anbaufläche in Acres 1902	Anbaufläche in Acres 1901	Ernteertrag in cwts 1902	Ernteertrag in cwts 1901
Bengalen	253 500	311 200	21 585	41 820
Agon und Oudh . .	93 154	168 990	10 007	18 986
Punjab	42 000	71 600	7 016	13 533
Madras	186 000	239 400	35 300	38 480
Zusammen	574 654	791 190	73 908	112 819

In Folge des Sinkens der Preise geht der Anbau anhaltend zurück. Ausserdem war im Jahre 1902 auch der Durchschnittsertrag erheblich geringer als im Vorjahre[1]).

---

1) Vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, Bd. 2, S. 61 (Leipzig 1902).

2. **Farbstoffe der Benzolgruppe.** Darstellung von Farbstoffen mittels aromatischen Amidobenzylbasen. Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 128 726) haben beobachtet, dass sich in dem Verfahren des Pat. 123 613 die Amidobenzylbasen ersetzen lassen durch das p-Amidobenzylpyridinchlorid von der Formel:



ferner durch den Körper, welcher bei Behandlung des p-Amidobenzylpyridinchlorids mit Aetzalkali, Soda oder Natriumacetat (Ann. 259, 57) erhalten wird und durch das „Benzylenimid" (Ber. deutsch. 28, 1650) von der Zusammensetzung $C_{28}H_{28}N_4$. Bei Behandlung der im Pat. 123 613 angeführten Farbstoffe mit dem p-Amidobenzylpiridinchlorid tritt freies Pyridin auf, so dass angenommen werden muss, dass das p-Amidobenzylpyridinchlorid zunächst in die Ann. 259, 57 beschriebene Verbindung übergeht. Die Constitution des sehr ähnlichen „Benzylenimid" von Thiele & Weil kann vielleicht durch die Formel:

$$NH_2\langle\quad\rangle - CH_2 - NH\langle\quad\rangle - CH =$$
$$CH\langle\quad\rangle - NH - CH_2 - \langle\quad\rangle - NH_2$$

ausgedrückt werden, und so würde dieser Körper eine complexe p-Amidobenzylbase darstellen, als welche wohl auch der durch Behandeln von p-Amidobenzylpyridinchlorid mit Alkali erhaltene Körper angesehen werden kann. — Die Behandlung der Farbstoffe mit diesen Basen erfolgt durch Erwärmen in neutraler oder schwach saurer Lösung. Bei Anwendung des p-Amidobenzylpyridinchlorids tritt starker Geruch nach Pyridin auf. Es entstehen in jedem Fall Producte, welche den im Pat. 123 613 beschriebenen sehr ähnlich sind. — Bei der Behandlung der Farbstoffe in Substanz werden sehr schwer lösliche Producte erhalten, weshalb sich das Verfahren vornehmlich zur Anwendung auf der Faser eignet. Die so erhaltenen Färbungen sind dann ebenso wasser- und waschecht, wie die durch Behandlung mit den Amidobenzylanilinbasen erhaltenen. In gleicher Weise wird durch Nachbehandlung der sog. Congofarben die Säureempfindlichkeit gemildert.

Verfahren zur Darstellung neuer Farbstoffe aus solchen Steinkohlentheerfarbstoffen, welche eine oder mehrere primäre oder secundäre Amidogruppen im Molecül enthalten, der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P.

Nr. 130 034) besteht darin, dass man die genannten Farbstoffe in Substanz oder auf der Faser mit Salzen folgender Basen, welche die Gruppe — NH — CH_2 — oder — NR — CH_2 — (R = Alkyl) ein- oder mehreremal im Molecül enthalten: I. Ortho- und Para-Amidobenzylanilin, deren Homologe und stickstoffalkylirte Derivate, erhältlich nach Pat. 87 934 u. 104 230, sowie 105 797 u. 108 064, — II. Anhydro-p-Amidobenzylalkohol, Anhydro-p-amido-m-tolylalkohol, sowie die stickstoffalkylirten p-Amidobenzylalkohole, — III. derjenigen Producte, welche entstehen a) durch die umlagernde Wirkung von Mineralsäuren auf Anhydroformaldehydaniline, auf die drei Anhydroformaldehydtoluidine und auf die sämmtlichen isomeren Anhydroformaldehydxylidine, oder b) durch die Wechselwirkung molecularer Mengen Formaldehyd einerseits und einer Anilinbasis — Anilin, der drei isomeren Toluidine und sämmtlicher isomeren Xylidine — andererseits in Gegenwart einer anorganischen Säure bez. mit Salzen von Gemengen dieser Basen behandelt. — Beispiel I. 33 Th. Fuchsin werden in etwa 1000 Th. Wasser gelöst; dazu fügt man die erforderliche Menge einer der genannten Basen in Form eines wasserlöslichen Salzes, z. B. 52 Th. salzsauren Methyl-p-amidobenzylalkohol (erhalten durch Einwirkung von Formaldehyd auf eine salzsaure Lösung von Monomethylanilin) und erwärmt so lange auf 60 bis 70°, bis die rothe Farbe des Fuchsins in ein tiefes Violett übergegangen ist. Die Reaction vollzieht sich auch bei 24stündigem Stehen des Gemenges in der Kälte. Der Farbstoff wird ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Er stellt ein bronzeglänzendes Pulver dar, löslich mit violetter Farbe in Wasser und Alkohol. — Nach demselben Verfahren kann man mit den anderen Basen der erwähnten Gruppen I und II eine Reihe von Farbstoffen erhalten, welche sich in ihren Eigenschaften wenig von einander unterscheiden. Sie färben tanningebeizte Baumwolle in violetten Tönen von bemerkenswerther Alkalibeständigkeit. — Tanningebeizte Baumwolle wird in bekannter Weise mit Fuchsin gefärbt; hierauf bringt man die Baumwolle in eine wässerige Lösung des Salzes einer der oben genannten Basen und behandelt darin etwa $^1/_2$ Stunde bei 60 bis 70°. Die Gewichtsmengen von Farbstoff und Basis berechnet man nach Beispiel A. Hierauf wird in reinem Wasser gespült und in bekannter Weise fertig gemacht. Die so erhaltenen Färbungen unterscheiden sich in nichts von denjenigen, welche mit fertigen Farbstoffen (nach A) erhalten werden. — II. Die unter dem Namen „Döbner'sches Violett" oder „Benzalviolett" bekannten Farbstoffe dieser Gruppe liefern unter der Einwirkung der oben genannten Basen blaue bis blaugrüne Farbstoffe. Zur Darstellung der letzteren werden z. B. 32 Th. Benzalviolett in Wasser gelöst; dazu fügt man die wässerige Lösung des Salzes einer der genannten Basen, z. B. 50 Th. salzsaures o-Amido-m-xylyl-p-toluidin oder z. B. die äquivalente Menge salzsaures Amidobenzylanilin oder salzsauren Monomethyl-p-amidobenzylalkohol. Bei 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder bei etwa $^1/_2$stündigem Erwärmen auf 60 bis 70° geht die violettrothe Farbe der Lösung in ein schönes Grünblau oder

Blaugrün über. Man salzt nun den Farbstoff aus, filtrirt, presst und trocknet. Man erhält so den Farbstoff als metallglänzendes, braunviolettes Pulver, löslich mit grünblauer Farbe in Wasser und Alkohol; concentrirte Lösungen zeigen rothen Dichroismus. Die so gewonnenen Farbstoffe färben tannirte Baumwolle grünblau bis blaugrün. — Die mit Benzalviolett in bekannter Weise gefärbte Baumwolle wird mit einer Lösung des Salzes einer der eingangs erwähnten Basen (die Gewichtsmengen von Farbstoff und Basis nach vorigem Beispiele berechnet) bei 60 bis 70° so lange behandelt, bis die bekannte violette Farbe in Blau bez. Grünblau oder Blaugrün übergegangen ist. Nunmehr wird gespült und in bekannter Weise fertig gemacht. — III. Für Azinfarbstoffe (Chinonimidfarbstoffe) kommen hauptsächlich die Safraninfarbstoffe in Betracht, welche sich unter der Einwirkung der oben genannten Basen der I. und II. Gruppe in blaustichige Producte verwandeln. Es werden z. B. 35 Th. Safranin in etwa 4000 Th. Wasser gelöst; zu dieser Lösung fügt man die Lösung des Salzes einer der oben genannten Basen, z. B. 26 Th. Dimethylamidobenzyl-p-toluidin, und erwärmt etwa $^1/_2$ Stunde auf 60 bis 70°. Auch hier geht übrigens die Umwandlung schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam vor sich. Nach vollzogener Reaction wird der Farbstoff ausgesalzen und getrocknet. Er ist etwas schwer löslich in kaltem Wasser, reichlich löslich in heissem Wasser und färbt tannirte Baumwolle blauroth, etwa in der Nüance eines Monoalkylsafranins. — Das Verfahren zur Erzeugung dieser Farbstoffe auf der Faser ist hier genau das gleiche wie das beim Fuchsin und Benzalviolett beschriebene. — IV. Der technisch wichtigste Farbstoff der Rhodamingruppe, das Rhodamin 6 G, wird durch die erwähnten Basen der I. und II. Gruppe in ein Product von bedeutend blaustichigerer Nüance verwandelt. Zu seiner Darstellung werden z. B. 45 Th. Rhodamin 6 G in etwa 5000 Th. Wasser gelöst; dazu fügt man die erforderliche Menge einer der unter I. und II. genannten Basen in Form eines wasserlöslichen Salzes, z. B. 16 Th. des salzsauren Salzes jener Basis, welche durch Einwirkung von Formaldehyd auf Monomethylanilin entsteht. Die Umwandlung vollzieht sich schon bei kurzem Stehen bei Zimmertemperatur und ist nach 24 Stunden beendet; man kann den Verlauf der Reaction an der fortschreitenden Nüancenänderung leicht erkennen. Der Farbstoff wird nun mit Chlorzink und Kochsalz gefällt, filtrirt und getrocknet. Er stellt ein rothes Pulver dar, löslich in Wasser und Alkohol mit rother Farbe; tanningebeizte Baumwolle färbt er bläulichroth. — Die Herstellung des Farbstoffs auf der Faser wird in derselben Weise ausgeführt wie in den vorigen Beispielen.

Farbstoffe mittels aromatischer Amidobenzylbasen. Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 130 035) behandelt man die substantiven Baumwollazofarben der Congoreihe mit den Salzen der im Hauptpatent genannten Basen. Beispiel I. 35 Th. des Farbstoffs aus 1 Mol. Benzidin und 2 Mol. Naphtionsäure werden gelöst in 3500 Th. Wasser, dazu fügt man 15,5 Th. salzsauren Monomethyl-p-amidobenzylalkohol (erhalten

durch Einwirkung von Formaldehyd auf salzsaures Monomethylanilin), gelöst in wenig Wasser. Man erwärmt das Gemenge nun auf dem Wasserbade, wobei sich das neue Product als rother Niederschlag abscheidet. Man filtrirt, presst und trocknet. — Die in bekannter Weise mit dem Farbstoff aus 1 Mol. Benzidin und 2 Mol. Naphtionsäure gefärbte Baumwolle wird in genetztem Zustande in ein Bad gebracht, welches das vorher erwähnte salzsaure Salz des Monomethyl-p-amidobenzylalkohols gelöst enthält, und zwar nimmt man auf 15 k gefärbte Waare 0,3 k des salzsauren Salzes. Zugleich ist dafür zu sorgen, dass das Bad schwach sauer auf Congopapier reagirt, was man erforderlichen Falles durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure erreicht. Die Waare färbt sich in diesem Bade sofort dunkelbraun; man erwärmt nun das Bad bis zur Kochhitze und hält es bei dieser etwa 30 Minuten, wobei die Baumwolle eine bräunlich-rothe Farbe annimmt. Man hebt nun die Waare aus dem Bade, windet aus, wäscht mit ganz verdünnter kalter Sodalösung und macht in bekannter Weise fertig. Man hat nunmehr eine rothgefärbte Waare, in der Nüance kaum verschieden von der mit dem ursprünglichen Farbstoff gefärbten, jedoch absolut wasserecht und kaum mehr empfindlich gegen verdünnte Essigsäure; selbst von verdünnten Mineralsäuren wird die Waare nicht mehr violettschwarz, sondern höchstens noch rothbraun gefärbt. — Unter Umständen kann die Farbstoffbildung auch im Farbbade selbst nach dem Aufziehen der Hauptmenge des Farbstoffs vorgenommen werden; man macht das Bad in diesem Falle durch Zusatz von Salzsäure schwach sauer, setzt dann die nothwendige Menge des salzsauren Salzes der Base zu und zieht noch $^1/_2$ Stunde um[1]. — Die Bildung der neuen Farbstoffe auf der Faser kann auch so bewirkt werden, dass man die vorgefärbte Waare mit der Lösung der betreffenden salzsauren Salze imprägnirt und dämpft. Statt des salzsauren Salzes können in diesen und allen anderen Fällen auch die Salze aller jener Säuren verwendet werden, welche die Ausscheidung der Basen hindern. — II. 32 Th. des Farbstoffs aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und je 1 Mol. Salicylsäure und Amidonaphtolsulfosäure γ werden in Wasser gelöst; dazu fügt man eine wässerige Lösung von 27 Th. salzsauren Amidobenzylanilins und erwärmt auf Wasserbadtemperatur. Die Bildung des rothen Veränderungsproducts und seine Isolirung erfolgt wie im Beispiel I. — Die mit dem Farbstoff aus Tetrazodiphenyl, Salicylsäure und Amidonaphtolsulfosäure γ gefärbte Baumwolle wird bei Wasserbadtemperatur mit einer Lösung von salzsaurem Amidobenzylanilin genau nach den Angaben des Beispiels I behandelt, und zwar nimmt man auf 15 k Waare 0,4 k der Base. Die so erzielte Färbung ist um ein geringes gelbstichiger als diejenige des unveränderten Farbstoffs, überdies aber vollkommen wasserecht und fast unempfindlich selbst gegen concentrirte Oxalsäurelösung. — III. 37 Th. des Farbstoffs

---

1) Vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, 15. Aufl., Bd. 2, S. 175 (Leipzig, O. Wigand, 1902).

aus 1 Mol. Tetrazoditolyl und 2 Mol. Naphtionsäure werden in etwa 3700 Th. Wasser aufgelöst; dazu fügt man 17 Th. des Salzes jener Basis, welche man erhält durch Wechselwirkung molecularer Mengen Xylidin, Formaldehyd und Salzsäure. (Dabei ist es vollkommen gleichgültig, welches Xylidin man wählt; zweckmässig nimmt man das technische Xylidin, welches bekanntlich ein Gemenge von hauptsächlich as. m-Xylidin und p-Xylidin, neben untergeordneten Mengen anderer Xylidine, darstellt.) Man erwärmt kurze Zeit im Wasserbade, filtrirt dann den entstandenen rothen Niederschlag, wäscht und trocknet ihn. — Auf der Faser ist das Verfahren das gleiche wie in den beiden vorigen Beispielen. Man bringt die Waare in eine Lösung des salzsauren Salzes der oben genannten Xylidinbasen (auf 15 k Baumwolle 0,26 k Base), wobei die rothe Farbe augenblicklich in ein tiefes Dunkelbraun umschlägt. Man erwärmt nun $^1/_2$ Stunde auf Wasserbadtemperatur oder auch bis zum Kochen, wobei sich die Farbe der Waare wieder aufhellt, um endlich wieder roth zu werden. Die Fertigstellung erfolgt nach Beispiel I. Die so gewonnene Färbung ist deutlich blaustichiger als die mit dem ursprünglichen Farbstoff erzielte, dabei vollkommen wasserecht, wird durch verdünnte Essigsäure nicht verändert und durch verdünnte Salzsäure bräunlich gefärbt, während bekanntlich die ursprüngliche Färbung durch verdünnte Mineralsäuren schwarzblau und durch verdünnte Essigsäure dunkelbraun gefärbt wird. — IV. 16 Th. dieses Farbstoffs werden in Wasser gelöst, hierauf mit einer Lösung von z. B. 3,2 Th. salzsaurem Anhydro-p-amido-m-tolylalkohol versetzt und kurze Zeit auf gelinde Wasserbadtemperatur erwärmt. Das neue Product scheidet sich als dunkelgrüner Niederschlag aus; es wird filtrirt, gepresst und getrocknet. — Auf der Faser ist das Verfahren das gleiche wie in den vorigen Beispielen. Die erzielten Färbungen sind klarer und etwas blaustichiger als die mit dem ursprünglichen Farbstoff erzielten und vollkommen echt gegen Wasser und verdünnte Säuren, selbst in der Siedehitze. — V. 6 Th. des Farbstoffs aus 1 Mol. Diamidocarbazol und 2 Mol. Salicylsäure, gelöst in Wasser, werden z. B. mit 4 bis 5 Th. des salzsauren Salzes der in Beispiel IV genannten Basis in der dort beschriebenen Weise behandelt. Man erhält das veränderte Product als gelben, wasserunlöslichen Niederschlag. — Auf der Faser ist das Verfahren das gleiche wie in den vorigen Beispielen. Die veränderten Färbungen sind in der Nüance von den ursprünglichen wenig verschieden, werden dagegen durch verdünnte Säuren nicht verändert, während die ursprünglichen Färbungen durch Säuren bekanntlich schmutzig grün gefärbt werden. — Welche der im Hauptpatent unter I, II und III gekennzeichneten Basen man hierbei zur Anwendung bringt, ist in allen Fällen ziemlich gleichgültig; man erhält die neuen Producte (wenn es sich um deren Darstellung in Substanz handelt) stets als unlösliche oder nahezu unlösliche Niederschläge von der Farbe des Ausgangsmaterials oder doch um wenig davon abweichend. Wegen ihrer Unlöslichkeit eignen sich diese Producte weniger zum Färben der Textilfaser, sehr wohl aber zur Her-

stellung von Lackfarben und zur Papierfärberei. Ihre Hauptbedeutung haben die neuen Producte in ihrer Erzeugung auf der Faser. Auch hier ist die erzielte Nüance hauptsächlich bedingt durch die Wahl des ursprünglichen Farbstoffs und wird weniger beeinflusst durch die Wahl der Basis. In allen Fällen zeichnen sich die veränderten Färbungen vor den ursprünglichen durch gesteigerte Säure- und Wasserechtheit aus.

Ferneres Zusatzpat. (D. R. P. Nr. 130 036) betrifft den Ersatz der im Verfahren der Pat. 130 034 und 130 035 verwendeten Amidobenzylanilinbasen durch das p-Amidobenzylpyridinchlorid und dessen Salze, ferner durch die aus demselben durch Behandeln mit Alkali oder Natriumacetat nach Lellmann (Ann. 259, 57) erhältliche bei etwa 280° schmelzende Base und durch den aus p-Nitrobenzylchlorid mittels Reduction nach Thiele (Ber. deutsch. 28, 1650) erhältlichen basischen Körper $C_{28}H_{28}N_4$ vom Schmelzpunkt 110 bis 115° und seines Wasseradditionsproducts. — Bei Behandlung der in Pat. 130 034 und 130 035 angeführten Farbstoffe mit dem p-Amidobenzylpyridinchlorid tritt freies Pyridin auf, so dass angenommen werden muss, dass das p-Amidobenzylpyridinchlorid zunächst in den Ann. 259, 57 beschriebenen Körper übergeht. Die Behandlung der Farbstoffe mit diesen Basen erfolgt durch Erwärmen in neutraler oder schwach saurer Lösung. Bei Anwendung des p-Amidobenzylpyridinchlorids tritt starker Geruch nach Pyridin auf. Es entstehen Producte, welche den in Pat. 130 034 und 130 035 beschriebenen sehr ähnlich sind. — Bei der Behandlung der Farbstoffe in Substanz werden sehr schwer lösliche Producte erhalten, weshalb sich das Verfahren vornehmlich zur Anwendung auf der Faser eignet. Die so erhaltenen Färbungen sind dann ebenso wasser- und waschecht wie die durch Behandlung mit den Amidobenzylanilinbasen erhaltenen. In gleicher Weise wird durch Nachbehandlung der Congofarben die Säureempfindlichkeit gemildert bez. aufgehoben. Das Verfahren zur Anwendung der Basen ist dasselbe, wie es für die Amidobenzylanilinbasen in Pat. 130 034 und 130 035 beschrieben wurde.

Zur Darstellung acylirter, asymmetrischer Dialkylrhodamine condensiren die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 128 574) Dialkylamidooxybenzoylbenzoësäuren mit Acyl-m-amidophenolen. 5 Th. Diäthylamidooxybenzoylbenzoësäure werden in 40 Th. concentrirter Schwefelsäure von 66° B. gelöst und hierauf der Lösung bei 20 bis 30° unter Rühren 2,5 Th. m-Oxyacetanilid zugesetzt. Nach erfolgter Lösung lässt man noch 4 bis 5 Stunden stehen; die Lösung, anfangs gelb, wird bald dunkel, später braunroth und zeigt zum Schluss deutlich Fluorescenz; das Gemisch wird hierauf unter Rühren auf viel Eis gegossen, wobei das Condensationsproduct sich fast vollständig abscheidet; es wird abgesaugt, gewaschen und ausgepresst. Das acetylirte asymmetrische Diäthylrhodamin ist in Wasser und kalter verdünnter Mineralsäure schwer löslich, wird dagegen von Alkohol ziemlich leicht gelöst; die Lösung in Alkohol ist dunkelroth und zeigt schwach gelbgrüne Fluorescenz. — In analoger Weise verfährt man bei An-

wendung anderer Dialkylamidooxybenzoylbenzoësäuren und anderer Acyl-m-amidophenole; die entstehenden Producte, z. B. asymmetrisches Dimethylacetylrhodamin und asymmetrisches Diäthylbenzoylrhodamin, sind der beschriebenen Verbindung sehr ähnlich; charakteristisch für sie ist die leichte Ueberführbarkeit in die asymmetrischen Dialkylrhodamine durch Abspaltung des Säureradicals, welche z. B. durch Erwärmen mit verdünnter Mineralsäure erreicht wird. Beispielsweise versetzt man das Condensationsgemisch unter Rühren mit der gleichen Menge Wasser, wobei sich die Temperatur auf etwa 70° erhöht. Bei weiterem Verdünnen und Abkühlen der Lösung scheidet sich das Rhodamin ab, vollständige Abscheidung kann durch Zusatz von Kochsalz bewirkt werden.

Zur Alkylirung von Dialkylrhodaminen lassen die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 133 474) aromatische Sulfosäurealkylester auf die durch Erhitzen der Dialkylrhodaminbase auf 170° erhaltene anhydrische Form der Dialkylrhodaminbase einwirken. — In Pat. 121 200 ist gezeigt, dass aromatische Sulfosäurealkylester auf Dialkylrhodaminbase alkylirend unter Bildung von sulfosaurem Dialkylrhodaminester einwirken.

$$-R\left\langle\begin{matrix} N\left\langle\begin{matrix} H \\ C_2H_5 \end{matrix}\right. \\ COO- \end{matrix}\right. + \underset{\text{Toluolsulfosäureester}}{CH_3C_6H_4SO_2OC_2H_5} = R\left\langle\begin{matrix} N\left\langle\begin{matrix} SO_2OC_6H_4.CH_3 \\ H \\ C_2H_5 \end{matrix}\right. \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right.$$

Dialkylrhodaminbase — Toluolsulfosaurer Dialkylrhodaminester,

worin R den übrigen Rhodaminrest bedeutet.

Nach Krafft hätte der Carboxylwasserstoff des Dialkylrhodaminsalzes durch den Alkylrest ersetzt werden sollen. Diese Reaction tritt jedoch nicht ein, der Carboxylwasserstoff bleibt vollkommen intact, obgleich dieser bekanntlich durch esterificirende Agentien sonst so überaus leicht durch den Alkylrest ersetzbar ist (Pat. 73 573). — In dem Pat. 121 200 ist nun die Einwirkung von aromatischen Sulfosäurealkylestern auf Dialkylrhodaminbase beschrieben. Bei weiterer Bearbeitung hat sich nun gezeigt, dass die in erster Linie sich darbietende Form der Dialkylrhodaminbase (vgl. Pat. 48 731, Beispiel I und II) keine glatte Ausbeute an sulfosaurem Dialkylrhodaminester liefert, und dass der Grund hierfür lediglich in der Anwendung dieser Form der Dialkylrhodaminbase liegt, welche als die hydratische Form anzusehen ist; das in der hydratischen Form vorhandene chemisch oder molecular gebundene Wasser bewirkt nämlich eine Verseifung des Sulfosäurealkylesters zu Alkohol und Sulfosäure; die letztere verbindet sich mit der Dialkylrhodaminbase zu sulfosaurem Dialkylrhodaminsalz, auf das trotz des vorhandenen freien Carboxylwasserstoffs der noch unveränderte oder im Ueberschuss angewendete Sulfosäuralkylester, wie vorerwähnt ist, merkwürdigerweise nicht mehr einwirkt:

$$\left[-R\begin{cases}NH\\C_2H_5\\COO-\end{cases}\right]\begin{matrix}H\\O\end{matrix} + CH_3C_6H_4SO_2OC_2H_5 =$$

Dialkylrhodaminbase (hydratische Form) — Toluolsulfosäureester

$$R\begin{cases}N\begin{cases}H\\SO_2OC_6H_4CH_3\\C_2H_5\end{cases}\\COOH\end{cases} + C_2H_5OH$$

Toluolsulfosaures Dialkylrhodamin — Alkohol.

Man erhält somit auf diese Weise stets neben sulfosaurem Dialkylrhodaminester beträchtliche Mengen sulfosaures Dialkylrhodamin, welches nicht nur bei der Verarbeitung des Reactionsproducts zu löslichem salzsaurem Salz sehr störend wirkt, sondern auch bei der directen Verwendung des Reactionsproducts zu Druckzwecken insofern ausserordentlich hindernd ist, als das unverändert gebliebene sulfosaure Dialkylrhodamin beim Druck zu Verlusten Anlass gibt; die Drucke mit Dialkylrhodamin sind bekanntlich nicht seifecht, die Anwesenheit von unverändertem Dialkylrhodamin bedeutet also einen directen Verlust an Farbstoff. Nach d. Pat. wurde nun weiter gefunden, dass, wenn man die gewöhnliche rothviolette Dialkylrhodaminbase auf 170° erhitzt, wobei 1 Mol. Wasser entweicht, und die zurückbleibende grünroth gefärbte, vollkommen anhydrische Base der Einwirkung der Alphylsulfosäurealkylester unterwirft, man in glatter Reaction alphylsulfosauren Dialkylrhodaminester ohne Nebenzersetzung erhält. — 386 Th. durch Erhitzen auf 170° hergestellter anhydrischer Diäthylrhodaminbase werden in 240 g geschmolzenen p-Toluolsulfosäureäthylester eingetragen. Man erhitzt unter Umrühren langsam auf etwa 105° und hält bei dieser Temperatur etwa $^1/_2$ Stunde. Das nach dem Erkalten hart gewordene und gepulverte Reactionsproduct lässt sich direct zum Drucken verwenden. Es kann daraus ferner auf bekannte Weise leicht lösliches salzsaures Salz hergestellt werden. — In derselben Weise reagirt z. B. Dimethylrhodaminbase sowie andere aromatische Sulfosäurealkylester, wie Benzolsulfosäureäthylester, p-Toluolsulfosäuremethylester.

Verfahren zur Darstellung gelber und orangegelber Farbstoffe der Acridinreihe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 133 788) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Tetraamidoditolylmethan bei Gegenwart von überschüssiger Mineralsäure mit Monochloressigsäure oder den durch Erhitzen von Tetraamidoditolylmethan mit Salzsäure entstehenden Leukokörper oder endlich das durch Oxydation des Leukokörpers erhaltene Acridingelb mit Monochloressigsäure auf höhere Temperatur erhitzt. — Beispiel I. 180 Th. Tetraamidoditolylmethansulfat werden unter Zusatz von 120 Th. concentrirter Salzsäure in etwa 1000 Th. Wasser heiss gelöst, 60 Th. Monochloressigsäure zugesetzt und die Lösung etwa 2 Stunden lang unter Druck auf etwa 140° erhitzt. Die Bildung des Farbstoffgemisches

ist dann vollendet. Die so erhaltene orangegelbe Lösung wird von geringen Mengen unlöslicher Producte durch Filtration getrennt und das Farbstoffgemisch aus dem Filtrat ausgesalzen. Die Trennung des gelben von dem orangegelben Farbstoff kann so geschehen, dass man die Lösung des ausgesalzenen Farbstoffs bez. das direct erhaltene Filtrat mit Ammoniak alkalisch macht und den ausgeschiedenen braunrothen Niederschlag heiss abfiltrirt. In dem Filtrat befindet sich der gelbe Farbstoff. Letzterer kann nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Zusatz von Chlorzink und Kochsalz ausgeschieden werden. Der durch Ammoniak ausgefällte braunrothe Niederschlag stellt den orangegelben Farbstoff vermuthlich in Form seiner Base dar. Man erhält hieraus durch Wiederauflösen in Salzsäure und Ausfällen mit Chlorzink und Kochsalz den Farbstoff in einer für die Färberei verwendbaren Form. — Vermehrt man in diesem Beispiele die Menge der verwendeten Monochloressigsäure, so entsteht der oben erwähnte gelbe Farbstoff nur in geringerer Menge im Verhältniss zu dem orangegelben Farbstoff. — II. 30 k Acridingelb oder eine äquivalente Menge Leukoacridingelb, 20 k Monochloressigsäure und etwa 300 k Wasser werden im Autoclaven mit Rührwerk 2 bis 3 Stunden auf 150° erhitzt, dann mit heissem Wasser verdünnt, von ungelösten Theilen abfiltrirt und das Filtrat mit Kochsalz ausgesalzen. Man erhält so ein Gemisch des gelben und orangegelben Farbstoffs in Form eines braunrothen Pulvers. Durch wiederholtes Auskochen dieses Gemisches mit verdünntem Ammoniak geht nur der gelbe Farbstoff in Lösung. Er bildet sich im Vergleich zur Gesammtausbeute nur in geringer Menge; er ist wahrscheinlich als Acridiniumfarbstoff aufzufassen. — Eine Trennung der gelben und orangegelben Farbstoffe ist für die Praxis nicht unbedingt erforderlich. Die erhaltenen Farbstoffe stellen nach dem Trocknen orangegelbe bis braunrothe Pulver dar, welche sich leicht in heissem Wasser lösen und tannirte Baumwolle gelb bez. orangegelb anfärben.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 136 729) wird statt Monochloressigsäure Monochloressigsäurealkylester verwendet. Die aus 400 g Tetraamidoditolylmethan durch Erhitzen mit Salzsäure im Autoclaven erhaltene Lösung des Leukoacridingelbs wird mit so viel Natronlauge versetzt, bis ein reichlicher Niederschlag entstanden ist, aber noch keine Entwickelung von Ammoniak sich bemerkbar macht. Der so erhaltene dünne Brei wird mit 220 g Monochloressigsäureäthylester gemischt und dann im Autoclaven mit Rührwerk etwa 1 Stunde lang auf 120° erhitzt. Man erhält so eine klare gelbe Lösung, die von geringen Mengen mechanisch beigemengter Verunreinigungen durch Filtration getrennt und mit 250 g concentrirter Salzsäure angesäuert wird. Durch Zusatz von etwa 100 g Eisenchlorid wird die Färbung noch etwas intensiver. Der Farbstoff lässt sich mit Hilfe von Kochsalz und Chlorzink leicht aussalzen und bildet nach dem Trocknen und Mahlen ein in heissem Wasser leicht lösliches braunrothes Pulver, welches tannirte Baumwolle lebhaft gelb anfärbt. — Wird in diesem Beispiel an Stelle von Leukoacridingelb eine äquivalente Menge von Acridingelbfarbstoff verwendet, oder erhitzt

man direct Tetraamidoditolylmethan bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure mit Monochloressigsäureäthylester, so gelangt man zu ganz ähnlichen Farbstoffen.

Verfahren zur Darstellung orangegelber Farbstoffe der Acridinreihe durch Erhitzen von Tetraamidoditolylmethan mit Methyl- bez. Aethylalkohol und Salzsäure unter Druck der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 129479). — Beispiel I. 20 k Tetraamidoditolylmethan (aus m-Toluylendiamin und Formaldehyd) werden mit 32 k Methylalkohol und 36 k roher concentrirter Salzsäure 4 Stunden auf 150 bis 160° unter Druck erhitzt. Nach dem Erkalten destillirt man den überschüssigen Alkohol ab, löst in Wasser und fällt mit Chlorzink und Kochsalz aus. Der so erhaltene Farbstoff stellt ein orangefarbenes Pulver vor, das sich in Wasser leicht mit orangegelber Farbe löst; die verdünnten Lösungen zeigen eine gelbgrüne Fluorescenz. Alkohol nimmt reichliche Mengen des Farbstoffs auf, während Eisessig nur wenig löst; durch Reductionsmittel, z. B. Zinkstaub und Salzsäure, werden die Lösungen des Farbstoffs unter Reduction entfärbt; an der Luft kehrt die Farbe durch Oxydation rasch zurück. Der Farbstoff färbt tannirte Baumwolle orangegelb. — II. 20 k Tetraamidoditolylmethan werden mit 36 k roher concentrirter Salzsäure und 12 k Methylalkohol 4 Stunden auf etwa 150° unter Druck erhitzt. Das Reactionsproduct wird in heissem Wasser gelöst; zur vollkommenen Oxydation etwa noch vorhandener Leukobase wird erforderlichenfalls mit etwas Eisenchloridlösung versetzt, und durch Zusatz von Chlorzink und Kochsalz wird alsdann der Farbstoff niedergeschlagen. Dieser gleicht in seinen wesentlichen Eigenschaften dem in Beispiel I beschriebenen Farbstoff, unterscheidet sich jedoch von ihm dadurch, dass er tannirte Baumwolle gelbstichiger anfärbt. — An Stelle des Methylalkohols lässt sich in dem vorliegenden Verfahren auch Aethylalkohol anwenden, wobei Farbstoffe von wesentlich denselben Eigenschaften entstehen wie bei Anwendung des Methylalkohols.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Acridinreihe von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 131365) besteht darin, dass Acridingelb (3.6-Diamido-2.7-dimethylacridin) oder dessen Leukoverbindung mit Formaldehyd und m-Diaminen condensirt werden. — Beispiel I. 27 k Acridingelb werden in 150 k Salzsäure, enthaltend 7,3 k HCl, suspendirt und bei 40° 8 k Formaldehydlösung (38proc.) und 12,1 k gepulvertes m-Toluylendiamin eingetragen. Man erhitzt das Gemisch 36 Stunden am Rückflusskühler unter Einleiten eines Luftstromes auf Siedetemperatur. Hierbei erhält man eine klare dunkelbraune Lösung. Man verdünnt diese etwas und fällt den Farbstoff mit Kochsalz zweckmässig unter Zusatz von Chlorzink aus. — II. 36,6 k m-Toluylendiamin werden in 180 *l* verdünnter Salzsäure, enthaltend 21,9 k HCl, gelöst und bei 45° 17,6 k Formaldehydlösung (38proc.) hinzugefügt. Nach 6 Stunden gibt man $^1/_2$ k Eisenchlorid hinzu, kocht dann 36 Stunden am Rückflusskühler und leitet dabei einen Luftstrom

durch die Lösung. Man fällt den gebildeten Rohfarbstoff aus der verdünnten Lösung und entfernt durch Umlösen aus verdünnter Salzsäure beigemengtes Acridingelb, welches sich viel schwerer löst und daher im Rückstand bleibt. — Anstatt im offenen Gefäss zu arbeiten, kann man die Reaction auch im Autoclaven bei etwas höherer Temperatur ausführen, wobei sie sich rascher vollendet. Man erhitzt z. B. obigen Ansatz 5 bis 6 Stunden auf 120°. — In analoger Weise erhält man Farbstoffe bei Anwendung anderer Metadiamine; so färbt z. B. der Farbstoff aus

m-Phenylendiamin . . . . . . bräunlichgelb,
Dialkyl-m-phenylendiamin . orange.

Die neuen Farbstoffe sind leicht löslich in Wasser mit brauner Farbe.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 132 116) erhält man die besten Resultate bei Anwendung von Anilin, dessen Mono- und Dialkylderivaten sowie den Homologen dieser Basen. Beispiel I. 25,6 k Tetraamidoditolylmethan werden mit 90 k Salzsäure von 21° B. und 270 *l* Wasser im Autoclaven 7 Stunden auf 145 bis 150° erhitzt. Man lässt dann erkalten und fügt zu der Hydroacridingelb enthaltenden Lösung 9,3 k Anilin und 8,2 k einer 38proc. Formaldehydlösung. Das Gefäss wird wieder geschlossen und etwa 2 Stunden auf 105 bis 110° erhitzt. Aus der Lösung wird der Farbstoff durch Aussalzen abgeschieden. Man erhält ihn dabei zum Theil in Form der Leukoverbindung, die sich aber schon an der Luft rasch zum Farbstoff oxydirt. Er ist leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe ohne Fluorescenz. Tannirte Baumwolle und Leder werden in echten röthlich gelben Tönen angefärbt. — II. Zu der nach Beispiel I hergestellten Acridingelblösung werden 6,3 k Dimethylanilin und 8,2 k 38proc. Formaldehydlösung gegeben und die Mischung im geschlossenen Gefäss 6 Stunden auf etwa 130° erhitzt. Der Farbstoff wird aus der Lösung mit Salz gefällt. Er ist in Wasser leicht löslich und färbt auf tanningebeizter Baumwolle sowie auf Leder ein etwas röthlicheres Gelb als der Farbstoff des Beispiels I. Farbstoffe von gleichen Färbeeigenschaften erhält man aus o- und p-Toluidin, Xylidin, Monomethyl- und Monoäthyl- sowie Diäthylanilin, Monomethyl- und Monoäthyl-o-toluidin. Die Mengenverhältnisse zwischen Acridin, der Base und Formaldehyd können auch in den im Hauptpatent angegebenen Grenzen variirt werden.

Farbstoffe der Acridinreihe. Nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 135 771) entstehen neue, durch Intensität und Lichtechtheit ausgezeichnete gelbe bis orange Farbstoffe der Acridinreihe, wenn man Acridinfarbstoffe, welche freie oder alkylirte Amidogruppen enthalten, oder deren Leukoderivate mit Formaldehyd unter Druck erhitzt. Die werthvollsten Resultate erhält man bei Anwendung von Acridingelb und dessen Substitutionsproducten. Für die technische Gewinnung des Productes aus Acridingelb ist es nicht erforderlich, dieses abzuscheiden, man kann vielmehr vom Tetraamidoditolylmethan ausgehen und, nachdem zunächst durch Erhitzen in saurer Lösung unter Druck der Acridinring

gebildet ist, direct nach Zusatz von Formaldehyd weiter erhitzen. — 25,6 k Tetraamidoditolylmethan werden in 270 l Wasser und 90 k Salzsäure 21° B. gelöst und im Autoclaven 7 Stunden auf 145 bis 150° erhitzt. Man lässt erkalten, öffnet den Autoclaven, gibt 8,1 k einer 38proc. Formaldehydlösung hinzu, schliesst wieder und erhitzt 6 Stunden auf 125°. Man lässt auf etwa 80° abkühlen und drückt den Inhalt des Autoclaven in 20 hl Salzwasser. Der Farbstoff scheidet sich vollständig aus. Er wird abfiltrirt und getrocknet. Der Farbstoff ist in getrocknetem Zustande ein rothbraunes Pulver, er löst sich leicht in Wasser mit braungelber Farbe, die Lösung zeigt nur sehr geringe Fluorescenz. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit brauner Farbe im Gegensatz zu Acridingelb, das sich mit gelbgrüner Farbe löst. Er färbt tannirte Baumwolle und Leder in lebhaften röthlich gelben Tönen. Die Färbungen sind sehr wasch- und lichtecht. — Einen Farbstoff von gleichen Eigenschaften erhält man aus Diamidoacridin. Analoge Producte von etwas rötherer Nüance erhält man aus Tetraalkyldiamidoacridin und Dialkyldiamidomethylacridin. Die besten Resultate erhält man, wenn man ziemlich 1 Mol. Formaldehyd auf 1 Mol. des Acridinfarbstoffs einwirken lässt. Bei Anwendung von grösseren Mengen Formaldehyd erhält man zwar die gleichen Farbstoffe, aber zugleich schwer lösliche Nebenproducte. Die Nüancen der wichtigsten nach vorstehendem Verfahren erhältlichen Farbstoffe sind folgende:

Farbstoff aus	färbt tannirte Baumwolle
Diamidoacridin	gelb
Acridingelb	gelb
Tetramethyldiamidoacridin	orange
Tetraäthyldiamidoacridin	orange
Unsymmetrisches Dimethyldiamidomethylacridin	orange (gelblich)
Unsymmetrisches Diäthyldiamidomethylacridin	orange (gelblich)

Darstellung alkylirter Acridinfarbstoffe. Nach Farbwerk Mühlheim vorm. Leonhardt & Cp. (D. R. P. Nr. 131 289). In Pat. 79 703 ist ein Verfahren beschrieben zur Ueberführung von Amidoacridinen, wie z. B. Benzoflavin und Acridingelb in Alkylamidoderivate, welche auf der Einwirkung von Mineralsäuren und Alkoholen auf genannte Körper beruht. Wie gefunden wurde, lassen sich auch Amidoacridiniumderivate, d. h. am Acridinstickstoff bereits alkylirte Amidoacridine durch Behandlung mit gewissen Alkylirungsmitteln in höher alkylirte Derivate überführen. Die weitere Alkylirung erfolgt hierbei in den Amidogruppen und es sind demgemäss die erhaltenen Producte als Alkylamidoacridiniumverbindungen anzusprechen. Die Ausgangsproducte, d. h. die Amidoacridiniumderivate, können nach Pat. 79 703 durch Behandlung von Amidoacridinen mit Halogenalkyl dargestellt werden. Die Ueberführung in Alkylamidoderivate erfolgt am glattesten durch Erhitzen mit Gemengen von Mineralsäuren und Alkoholen, u. U. unter Anwendung von Druckgefässen. Die entstehenden Farbstoffe besitzen wie die Ausgangsproducte die charakteristische Eigen-

schaft, aus ihren wässerigen Lösungen durch Bicarbonate, Soda oder Ammoniak nicht ausgefällt zu werden. Während jedoch Natronlauge die Amidoacridiniumverbindungen selbst in verdünnter Lösung zerlegt unter Abscheidung der Ammoniumbase, erfolgt bei den Alkylamidoderivaten erst Abscheidung nach einiger Zeit bez. in concentrirter Lösung. Die Nüance der neuen Farbstoffe variirt je nach der Intensität der Alkylirung von orange bis roth. Sie eignen sich besonders zum Färben von Leder sowie von tannirter Baumwolle und die Färbungen zeichnen sich besonders durch Alkaliechtheit sowie grosse Klarheit der Nüance aus. — Beispiel I. Alkylirung von Diamidodi-o-tolylmethylacridinium.

$$CH\begin{cases} C_6H_2(CH_3) \\ C_6H_2(CH_3) \end{cases} \begin{matrix} NH_2 \\ N \begin{matrix} CH_3 \\ Cl. \end{matrix} \\ NH_2 \end{matrix}$$

20 Th. der Methylacridiniumverbindung, dargestellt durch Alkylirung von Acridingelb mit Chlormethyl, werden in ein erkaltetes Gemisch von 50 Th. concentrirter Schwefelsäure und 15 Th. Methylalkohol eingerührt und hierauf 2 bis 3 Stunden im Autoclaven auf 130 bis 140° erhitzt. Der erkaltete Autoclaveninhalt wird mit etwa 100 Th. Wasser verdünnt, die intensiv roth gefärbte Lösung filtrirt und der Farbstoff mittels Chlorzink und Kochsalz ausgefällt. Er bildet getrocknet ein rothbraunes Pulver, welches sich leicht in Wasser mit orangerother Farbe löst. Tannirte Baumwolle sowie Leder werden in klaren orangenen Tönen gefärbt. Ein erheblich rothstichigeres Product wird durch Alkylirung bei Temperaturen von 170 bis 180° erhalten. — II. 20 Th. Diamidodi-o-tolylmethylacridinium werden in ein Gemisch von 60 Th. concentrirter Schwefelsäure und 20 Th. Methylalkohol eingetragen und die Mischung im Oelbade etwa 3 Stunden unter stetem Rühren auf 170 bis 180° erwärmt. Die erkaltete Schmelze wird mit etwa 500 Th. Wasser verdünnt und der Farbstoff aus der filtrirten Lösung in bekannter Weise isolirt. Er färbt tannirte Baumwolle orangeroth. In analoger Weise erfolgt die Alkylirung von anderen Amidoacridiniumderivaten.

Verfahren zur Darstellung von Acridinfarbstoffen der Gesellschaft für chemische Industrie (D. R. P. Nr. 136 617) besteht darin, dass die durch Vereinigung von 1 Mol. Formaldehyd und 1 Mol. eines m-Diamins in neutraler wässeriger Lösung entstehenden Condensationsproducte mit verdünnten Säuren mit oder ohne Anwendung von Druckgefässen erhitzt werden. — 25 k m-Toluylendiamin werden in ungefähr 3 hl Wasser gelöst und hierauf unter Rühren 15 k Formaldehyd von 40 Proc. bei ungefähr 30° zugefügt. Man lässt einige Stunden stehen, setzt ungefähr 20 k Kochsalz zu und erwärmt auf 60 bis 70°, wobei das Condensationsproduct sich in leicht filtrirbarer Form abscheidet. Man filtrirt es ab. Es stellt ein amorphes Pulver von grauer bis bräunlicher Farbe dar, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Natriumnitrit wirkt auf die salzsaure Lösung des Condensationsproductes in der Weise ein, dass 1 Mol. Nitrit unter Bildung einer bräunlich gelben Diazolösung glatt absorbirt

wird, während bei weiterer Zugabe von Nitrit eine Gasentwickelung stattfindet. — Schon bei gelindem Erwärmen der sauren wässerigen Lösungen des Condensationsproductes tritt unter Ammoniakabspaltung die Bildung von Farbstoff ein. Zu seiner Ueberführung in Farbstoff löst man das abfiltrirte Condensationsproduct in 120 *l* Wasser unter Zusatz von 30 k concentrirter Schwefelsäure und erhitzt während ungefähr 3 Stunden im Autoclaven auf 150°. Der erkaltete Autoclaveninhalt wird mit ungefähr 6 hl Wasser verdünnt und der Farbstoff aus der filtrirten Lösung mittels Kochsalz unter Zusatz von etwas Chlorzink ausgefällt. Er bildet getrocknet ein braunschwarzes Pulver, welches sich leicht in Wasser mit brauner Farbe löst. Durch Alkali wird die Farbbase in orangegelben Flocken gefällt. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit bräunlich rother Farbe. Tannirte Baumwolle sowie Leder wird in bräunlich orangen Nüancen gefärbt. An Stelle von Schwefelsäure können in vorstehendem Beispiel auch andere Säuren, z. B. Salzsäure, verwendet werden. Ebenso kann die Darstellung des Farbstoffes statt unter Druck auch in offenem Gefäss bewerkstelligt werden.

Naphtaacridinfarbstoffe. F. Ullmann (D. R. P. Nr. 128 754) beschreibt eine Abänderung des durch das Pat. 104 667 (J. 1899, 631) geschützten Verfahrens, darin bestehend, dass man an Stelle des dort verwendeten Condensationsproductes aus 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. m-Toluylendiamin hier die Benzylidenverbindungen aus 1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. eines monoalkylirten oder asymmetrisch dialkylirten m-Diamins durch Einwirkung von β-Naphtol in Naphtacridinderivate überführt. Ein Gemenge von 15 Th. 2-Aethyl-m-toluylendiamin, 11 Th. Benzaldehyd und 20 Th. β-Naphtol wird langsam auf 180 bis 200° erhitzt, wobei unter Entwickelung von Wasserdampf die Masse sich orangeroth färbt und dünnflüssig wird. Die beim Erkalten glasig erstarrende Schmelze wird nach dem Entfernen des unverbrauchten β-Naphtols alsbald krystallinisch und kann durch Oxydation mit Eisenchlorid auf bekannte Weise in den Farbstoff verwandelt werden. Dieser färbt tannirte Baumwolle orange. Die Eigenschaften der aus den eingangs erwähnten m-Diaminen gewonnenen Phenylalkylamidonaphtacridine sind in der nachstehenden Tabelle (S. 176) zusammengestellt.

Alkylirte Diamidoacridinfarbstoffe. Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 133 709) haben die Beobachtung gemacht, dass asymmetrische Acridinderivate sich in ihren Färbeeigenschaften durchaus verschieden von den bekannten symmetrisch constituirten Derivaten verhalten. Diese Farbstoffe zeichnen sich durch eine in der Lederfärberei sehr geschätzte gelbe Nüance aus, ferner sind sie leicht löslich, egalisiren vorzüglich und besitzen überhaupt alle Eigenschaften, die für die Zwecke der Lederfärberei erforderlich sind, und unterscheiden sich dadurch sehr vortheilhaft von den symmetrisch constituirten Acridinen (Acridingelb, Acridinorange). — Um zu den

Alkylirtes m-Diamin	Aussehen des Farbstoffs	Farbe der Lösung in Alkohol	Färbung auf tannirter Baumwolle
2-Methyl-m-toluylendiamin	orangerothe Nadeln	gelb, grüne Fluorescenz	orange
2-Aethyl-m-toluylendiamin	rothe Krystalle	gelb, grüne Fluorescenz	orange
as-Dimethyl-m-phenylendiamin	ziegelrothe Nadeln	orangeroth, grüne Fluorescenz	roth
2-Dimethyl-m-toluylendiamin	bordeauxrothe Krystalle	roth, grüne Fluorescenz	orangeroth
2-Diäthyl-m-toluylendiamin	bordeauxrothe Krystalle	roth, grüne Fluorescenz	orangeroth
2-Benzyl-m-toluylendiamin	orangene Nadeln	gelb, grüne Fluorescenz	orangegelb

neuen Farbstoffen zu gelangen, geht man von gewissen unsymmetrisch dialkylirten oder trialkylirten Tetraamidodiphenylmethanbasen aus. Diese Basen können z. B. entweder durch Combination von 1 Mol. Formaldehyd mit 1 Mol. eines asymmetrisch dialkylirten m-Diamins und 1 Mol. eines nichtalkylirten oder monoalkylirten m-Diamins dargestellt werden. Auch kann man zu ihrer Herstellung von den entsprechenden alkylirten Diamidodiphenylmethanbasen ausgehen, diese in die Dinitroverbindungen überführen und letztere der Reduction unterwerfen. — Die in Anwendung kommenden asymmetrisch alkylirten Tetraamidodiphenylmethanbasen sind in reinem Zustande farblose, gut krystallisirende Producte. In Wasser sind sie unlöslich. Von diesen Basen sind besonders folgende als werthvoll erkannt:

1. Dimethyltetraamidodiphenylmethan:

$$(CH_3)_2.N-\langle\ \rangle-CH_2-\langle\ \rangle-NH_2$$
$$\quad NH_2 \qquad NH_2$$

(schmilzt aus Toluol umkrystallisirt bei 188 bis 190°).

2. Dimethyltetraamidophenyl-o-tolylmethan:

$$CH_3$$
$$(CH_3)_2.N-\langle\ \rangle-CH_2-\langle\ \rangle-NH_2$$
$$\quad NH_2 \qquad NH_2$$

(krystallisirt aus Chloroform in Blättchen vom Schmelzp. 177°).

3. Trimethyltetraamidodiphenylmethan:

$$(CH_3)_2.N-\langle\ \rangle-CH_2-\langle\ \rangle-NH.CH_3$$
$$\quad NH_2 \qquad NH_2$$

(schmilzt aus Toluol umkrystallisirt bei 95°).

4. Trimethyltetraamidophenyl-o-tolylmethan:

$$(CH_3)_2.N-C_6H_3(NH_2)-CH_2-C_6H_2(CH_3)(NH_2)-NH.CH_3$$

(aus Toluol in Blättchen vom Schmelzp. 155° erhältlich).

5. Diäthyltetraamidophenyl-o-tolylmethan:

$$(C_2H_5)_2.N-C_6H_3(NH_2)-CH_2-C_6H_2(CH_3)(NH_2)-NH_2$$

(krystallisirt aus Alkohol in körnigen Krystallen vom Schmelzp. 122°).

Die Salze der genannten unsymmetrisch alkylirten Tetraamidodiphenylmethanbasen wandeln sich schon beim Kochen mit Wasser im offenen Kessel oder unter Druck in Acridinderivate um. Jedoch ist ein Zusatz von Säure oder eines anderen Ammoniak abspaltenden Mittels, wie Chlorzink oder dergl., zur Beschleunigung und Vervollständigung der Reaction von Vortheil. Die Oxydation der so erhaltenen Acridinleukobasen zu den entsprechenden Farbstoffen beginnt bereits durch den Luftsauerstoff. Zum Zwecke der Erzielung einer völligen Oxydation ist es in den meisten Fällen vortheilhaft, eines der bekannten Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, anzuwenden. Beispiel I. 1 Th. des unter II. angeführten asymmetrischen Dimethyltetraamidophenyl-o-tolylmethans wird in 10 Th. 20proc. Schwefelsäure gelöst und 7 Stunden lang in einem verbleiten Kessel zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich dabei gelbbraun. Nach dem Erkalten wird mit etwa 1,25 Th. calcinirter Soda die Säure theilweise abgestumpft und darauf Kochsalz und Chlorzink sowie die nöthige Menge Eisenchlorid zugegeben. Hierbei scheidet sich der Farbstoff als rothbraunes Harz aus, welches bald zu einer rothen krystallinischen Masse erstarrt. Diese löst sich leicht schon in kaltem Wasser mit orangegelber Farbe. Der Farbstoff färbt Leder in klaren gelben Tönen an. — II. Einer Lösung von 1 Th. des Trimethyltetraamidodiphenylmethans in 7 Th. 10proc. Salzsäure wird 1 Th. Chlorzink zugesetzt und 6 Stunden lang in einem emaillirten Kessel auf 115 bis 120° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Lösung der Leukoverbindung genau in der im Beispiel I angegebenen Weise aufgearbeitet. Der Farbstoff bildet ein braunes Pulver, welches sich ebenfalls leicht in Wasser mit orangegelber Farbe löst. — III. 1 Th. des asymmetrischen Diäthyltetraamidophenyl-o-tolylmethans wird in etwa 10 Th. 20proc. Schwefelsäure gelöst und in einem verbleiten, mit Rückflusskühler versehenen Kessel 6 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird, wie in den vorstehenden Beispielen beschrieben, aufgearbeitet. Der Farbstoff ist ebenfalls ein braunes Pulver, das sich in Wasser leicht mit orangegelber Farbe löst. In analoger Weise verfährt man bei Verwendung der anderen oben genannten unsymmetrisch alkylirten Tetraamidodiphenylmethanbasen. Die Farbstoffe zeigen unter

sich in Bezug auf die Nüance nur geringe Differenzen. Sie färben alle Leder in schönen gelben Tönen an. — Die Farbstoffe lösen sich alle leicht in Wasser mit orangegelber Farbe.

Basische Farbstoffe. Die *Farbenfabriken* vorm. *Fr. Bayer & Cp.* (D. R. P. Nr. 128 660) beschreiben eine Abänderung des durch Pat. 121 837 u. 127 245 bekannten Verfahrens zur Darstellung basischer Farbstoffe, darin bestehend, dass man an Stelle von α-Methyl- oder α-Phenylindol bez. von deren im Benzolkern in p-Stellung zum Imidkohlenstoff alkylirten oder halogensubstituirten Derivaten hier die am Stickstoff alkylirten Derivate der genannten Indolkörper verwendet. — Beispiel I. 2,1 k p-Diamidobenzophenon und 1,6 k Pr_{1n}-Aethyl-2-Methylindol der Formel:

```
 /\----CH
|  |    ‖
|  |    C — CH3
 \/\N/
    |
   C2H5
```

werden in 15 k Sprit in der Wärme gelöst, 5 k concentrirte Salzsäure zugesetzt und die so erhaltene Mischung 3 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Die violettrothe Lösung wird durch Abdestilliren des Sprits concentrirt und unter Umrühren in kaltes Wasser eingetragen. Nach dem Neutralisiren der überschüssigen Salzsäure durch essigsaures Natron bis zur ganz schwach mineralsauren Reaction wird mit Kochsalzlösung versetzt, wobei sich der neue Körper in Flocken abscheidet. Der so erhaltene Farbstoff zeigt nach dem Filtriren, Pressen und Trocknen grünen Metallglanz. Er ist in Wasser leicht löslich und färbt *tannirte Baumwolle, Seide* und *Wolle* in lebhaft rothen Tönen alkaliecht an. — Ersetzt man in diesem Beispiel das p-Diamidobenzophenon durch äquivalente Mengen des symmetrischen Dimethyldiamidothiobenzophenons oder Auramin G, so entstehen rothviolette, bei Ersatz durch Tetraalkyldiamidobenzophenon violette Farbstoffe. — II. 3,3 k Tetraäthyldiamidobenzophenon und 1,75 k B_3-Methyl-Pr_{1n}-Aethyl-2-Methylindol der Formel:

```
CH3\ /\----CH
   |  |    ‖
   |  |    C — CH3
    \/\N/
       |
      C2H5
```

werden in 20 k Sprit in der Wärme gelöst, 5 k concentrirte Salzsäure zugegeben und 3 bis 4 Stunden auf dem Wasserbade digerirt, die tiefblaue Flüssigkeit durch Abdestilliren des Sprits auf die Hälfte des Volumens concentrirt und in mit Kochsalz und Chlorzinklösung ver-

setztes Eiswasser eingegossen. Der Farbstoff scheidet sich in Form dunkler Flocken sofort aus. Er wird abfiltrirt, mit kochsalzhaltigem Wasser gewaschen, gepresst und bei etwa 60° getrocknet. Der so erhaltene Farbstoff bildet ein violettschwarzes, krystallinisches Pulver, welches sich in Wasser leicht mit violetter Farbe löst und tannirte Baumwolle, Wolle und Seide violett anfärbt. — Ersetzt man das Tetraäthyldiamidobenzophenon durch äquivalente Mengen 1. des p-Diamidobenzophenons, so entsteht ein rother Farbstoff, 2. des Auramins G, so entsteht ein rothvioletter Farbstoff. — Bei Anwendung dieser Körper ist Zusatz von Chlorzink zur Lösung nicht unbedingt erforderlich, da die salzsauren Salze sich schon durch Kochsalz leicht und vollständig aussalzen lassen. — III. 15 k reines Auramin G und 11 k Pr_{1n}-Aethyl-2-Phenylindol der Formel:

CH, C — C_6H_5, N, C_2H_5

werden mit 70 k 30proc. Salzsäure und 20 k Sprit 7 bis 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die zähflüssige braune Schmelze wird alsdann in Wasser eingerührt und die Hauptmenge der Säure durch allmählichen Zusatz von Natronlauge unter starkem Umrühren so lange neutralisirt, bis der Farbstoff vollkommen zur Abscheidung gelangt ist. Nach dem Filtriren, Pressen und Trocknen stellt der Farbstoff ein dunkles Pulver dar, welches in neutraler Lösung tannirte Baumwolle, Wolle und Seide in stark rothstichig violetten Tönen anfärbt. — Ersetzt man in obigem Beispiel das Auramin G durch das Auramin des Handels oder das Michler'sche Keton, so entsteht ein blauer Farbstoff. — IV. 13,4 k Tetramethyldiamidobenzophenon und 12,1 k B_3-Chlor-Pr_{1n}-Methyl-2-Phenylindol der Formel:

Cl, CH, C — C_6H_5, N, CH_3

werden mit 60 k concentrirter Salzsäure (30proc.) und 40 k Sprit 24 Stunden auf dem Wasserbad unter Umrühren digerirt. Beim Eingiessen der Schmelze in viel Wasser, welches mit Kochsalz und Chlorzink versetzt ist, scheidet sich der Farbstoff sofort in dunklen Flocken aus. Diese werden abfiltrirt, mit kochsalzhaltigem Wasser gewaschen, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff bildet ein dunkles, blauschwarzes Pulver, welches in heissem Wasser sich leicht löst und tannirte

Baumwolle, Wolle und Seide lebhaft blau anfärbt. — V. 2,7 k Tetramethyldiamidobenzhydrol und 1,45 k Pr_{1n}-2-Dimethylindol der Formel:

$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{—CH} \\ \| \\ \text{N}(\text{CH}_3)\text{—C—CH}_3 \end{matrix}$$

werden in 30 k Sprit gelöst und in der Wärme mit 6 k 75proc. Essigsäure versetzt. Alsbald beginnt die Krystallisation der gebildeten Leukobase in langen Nadeln, welche selbst in siedendem Alkohol schwer, in verdünnter Salzsäure dagegen leicht löslich sind. In gleich guter Weise gelingt die Reaction, wenn die verdünnte salzsaure Lösung des Hydrols mit einer concentrirten alkoholischen Lösung des Indols unter Umrühren versetzt wird. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird die Leukobase durch essigsaures Natron in Flocken abgeschieden. — 4 k der Leukobase werden in 6 k 30proc. Salzsäure und 120 *l* Wasser heiss gelöst, 2,5 k Chlorzink in wässeriger Lösung und darauf eine wässerige heisse Lösung von 3 k Kochsalz zugegeben. Zu dieser 70 bis 80° warmen Lösung wird nun unter stetigem Umrühren so lange eine Eisenchloridlösung zugefügt, als sich noch Farbstoff bildet. Letzterer scheidet sich theilweise bei dieser Operation schon aus und kann durch Zusatz von mehr Kochsalz vollkommen gefällt werden. Die Oxydation ist vollendet, wenn ein Zusatz von Eisenchlorid zum Filtrat einer heissen Probe, welche vorher mit etwas Kochsalzlösung versetzt war, keine Farbstoffbildung mehr hervorruft. — Nach dem Umlösen des Farbstoffs in heissem Wasser, Ausfällen mit Kochsalz und Chlorzink, Filtriren, Pressen und Trocknen bei etwa 60° stellt er ein dunkles Pulver dar, welches sich in Wasser leicht löst. Auf tannirte Baumwolle, Wolle und Seide erzeugt er lebhaft violette Färbungen. — Ersetzt man das Tetramethyldiamidobenzhydrol durch die entsprechende Tetraäthylverbindung, so entsteht eine leichter in Alkohol lösliche Leukoverbindung, die bei der Oxydation einen violetten Farbstoff liefert, welcher etwas blaustichiger ist, als der oben beschriebene.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 128 904) wurde gefunden, dass auch die nach dem Verfahren des Pat. 106 497 (J. 1901, 132) darstellbaren, unsymmetrisch in einem Benzolkern alkylirten Derivate des p-Diamidobenzophenons, wie z. B. das Keton von der Formel:

$$NH_2-C_6H_4-CO-C_6H_3(CH_3)-NH_2$$

sowie die gleichfalls nach dem Verfahren der genannten Patentschrift erhältlichen Alphylaminverbindungen der Ketone (Alphylauramine) bei der Condensation mit den genannten Indolkörpern ebenfalls sehr werth-

volle basische Farbstoffe ergeben. Das Darstellungsverfahren ist dem in Pat. 121 837 beschriebenen ganz analog. — Die aus der Anilinverbindung des p-Diamidobenzophenons erhaltenen Farbstoffkörper sind identisch mit den entsprechenden aus p-Diamidobenzophenon selbst. Der Eintritt von Methylgruppen in einen Benzolkern des p-Diamidobenzophenons verschiebt die Nüance der aus ihm entstehenden Farbstoffe nur unwesentlich. Die Ausfärbungen der Farbstoffe sind sehr gut waschecht. — Beispiel I. Farbstoff aus der Anilinverbindung (dem Phenylauramin) des p-Diamidobenzophenons der Formel:

$$NH_2-C_6H_4-C(=N-C_6H_5)-C_6H_4-NH_2$$

und Pr_2-Methylindol (α-Methylindol, Methylketol)

$$C_6H_4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle C-CH_3.$$

3,2 k des nach der Vorschrift des Pat. 106 497 aus p-Nitrobenzylidenanilin, Anilin und salzsaurem Anilin erhaltenen Körpers

$$NO_2-C_6H_4-CH(-C_6H_4-NH_2)-NH-C_6H_5$$

werden in alkoholischer Lösung mit 1,4 k Schwefelnatrium ($Na_2S + 9H_2O$) auf bekannte Weise reducirt, wobei sich das Phenylauramin des p-Diamidobenzophenons bildet. Nach dem Abfiltriren der erkalteten Lösung wird diese, ohne die Substanz zu isoliren, mit 6,5 k roher Salzsäure und 1,3 k fein gepulvertem Pr_2-Methylindol versetzt und 2 bis 3 Stunden auf dem Wasserbade digerirt, wobei sich die Masse alsbald blauroth färbt. Nach dem Eingiessen in das doppelte Volumen kalten Wassers wird von ausgeschiedenen braunen Flocken abfiltrirt, in das Filtrat eine Auflösung von 2,5 k Kochsalz eingerührt und nun so lange Natriumacetatlösung zugegeben, bis die Lösung nur noch schwach mineralsauer ist. Der Farbstoff scheidet sich dabei in bräunlichen Flocken ab. Er ist identisch mit dem im Pat. 121 837 beschriebenen Farbstoff aus p-Diamidobenzophenon und Methylketol. — II. Farbstoff aus der o-Toluidinverbindung (dem o-Tolylauramin) des p-Diamidophenyltolylketons und Pr_2-Methylindol (α-Methylindol, Methylketol). Ausgehend von der Verbindung

```
NO2 —<  >— CH — NH —<  >
            |        /
           / \     CH3
           | |
           \ /\
            |   CH3
           NH2
```

welche nach Pat. 106 497 darstellbar ist, wird so verfahren, wie in Beispiel I angegeben ist. Der Farbstoff wird so in Gestalt eines braunen Pulvers erhalten, welches sich in Wasser mit rother Farbe löst und tannirte Baumwolle, Wolle und Seide etwas gelbstichiger anfärbt, als der in Beispiel I beschriebene Farbstoff. — III. Farbstoff aus p-Diamidophenyltolylketon und Pr_{1n}-Aethyl-2-Methylindol. Das p-Diamidophenyltolylketon kann leicht aus dem in Beispiel II genannten und nach dem Verfahren des Pat. 106 497 darstellbaren Tolylauramin durch Spaltung mittels verdünnter Mineralsäuren erhalten werden. 2,3 k dieses Ketons und 1,6 k des flüssigen Pr_{1n}-Aethyl-2-Methylindols werden mit 12 k concentrirter Salzsäure (30proc.) übergossen, wobei alles in Lösung geht. Nach etwa 2- bis 3stündigem Digeriren auf dem Wasserbad wird die gelbbraune Schmelze in viel Wasser gegossen, die Hauptmenge der überschüssigen Mineralsäure mit essigsaurem Natron neutralisirt, dann eine Auflösung von 2 k Chlorzink hinzugegeben und mit Kochsalz schliesslich der Farbstoff gefällt. Letzterer stellt nach dem Auswaschen mit verdünnter Kochsalzlösung, nach dem Pressen und Trocknen bei 50 bis 60° in gepulverter Form ein braunes Pulver dar, welches sich mit rother Farbe leicht in Wasser löst. Die mit dem Farbstoff erhaltenen Färbungen sind echt gegen Ammoniak und verdünntes Alkali. Sie sind blaustichiger als diejenigen des in Beispiel II beschriebenen Farbstoffs.

Blaugrüne beizenfärbende Farbstoffe erhält die *Badische Anilin- und Sodafabrik* (D. R. P. Nr. 127 425) durch Erhitzen der salzsauren Nitrosoalkyl-m-amidophenole in wässeriger, verdünnt salzsaurer oder verdünnt essigsaurer Lösung bei Gegenwart gewisser Reductionsmittel. Die Farbstoffbildung geht sehr rasch (in etwa 1 Stunde) mit guter Ausbeute vor sich, und die erhaltenen Producte sind von grosser Reinheit. Als Reductionsmittel kann man Zinnchlorür oder Eisenoxydulsalze benutzen; die besten Resultate wurden bisher unter Verwendung des ersteren erhalten. — Die so entstehenden Farbstoffe unterscheiden sich von allen ähnlichen bisher bekannten, und besonders von den aus dem Amidoalkyl-m-amidophenol nach *Möhlau* (Ber. deutsch. 25, 1066) entstehenden, durch ihr charakteristisches Verhalten gegen Mineralsäuren, wobei sie mit leuchtend grüner Farbe gelöst bez. als lebhaft grüne Niederschläge gefällt werden. Des weiteren besitzen sie die Fähigkeit, mit Metallbeizen sehr beständige *Lacke* zu bilden; sie färben *chromgebeizte Wolle* und *Seide* in hervorragend walk- und lichtechten Tönen an. Die Färbungen können auch auf ungebeizter Wolle mit Chromsalzen nachbehandelt werden. Auch zum Färben von

chromgebeizter Baumwolle und zum Baumwolldruck können sie, mit Chromsalzen gemischt, benutzt werden.

Brauchbare Farbstoffe wurden bisher unter Anwendung von: Nitrosodimethyl-m-amidophenol, Nitrosodiäthyl-m-amidophenol und Nitrosomonoäthyl-m-amidophenol erhalten. — 12 Th. salzsaures Nitrosodiäthyl-m-amidophenol werden mit 80 Th. Wasser übergossen, 5 Th. krystallisirtes Zinnchlorür hinzugefügt und unter Rühren etwa 1 Stunde in kochendem Wasserbade erhitzt. Zur Isolirung des Farbstoffs wird die grüngefärbte Mischung mit verdünnter Salzsäure versetzt und die erhaltene Fällung abfiltrirt. Diese wird dann mit verdünnter kalter Sodalösung angerührt, wobei sie mit tiefblauer Farbe in Lösung geht; aus der filtrirten Lösung wird der Farbstoff durch Zusatz von Kochsalzlösung abgeschieden. In ganz ähnlicher Weise verfährt man bei Anwendung des Dimethyl- und des Monoäthylderivates an Stelle des im Beispiel benutzten Nitrosodiäthyl-m-amidophenols; der Farbstoff scheidet sich in ersterem Falle, wenn das Aussalzen warm vorgenommen wird, in grünglänzenden Nädelchen aus.

Verfahren zur Darstellung grünblauer Wollfarbstoffe der Triphenylmethanreihe von Farbwerk Mühlheim vorm. Leonhardt & Cp. (D. R. P. Nr. 128 086) besteht darin, dass Tetramethyl- oder Tetraäthyldiamidobenzhydrol mit p-Toluolsulfosäure condensirt, die entstandene Leukomonosulfosäure in die Disulfosäure umgewandelt und letztere oxydirt wird. Ein Gemisch molecularer Mengen von Tetramethyldiamidobenzhydrol und p-toluolsulfosaurem Natron wird in etwa 5 Th. concentrirter Schwefelsäure eingetragen und nach erfolgter Lösung mehrere Stunden bis zum Verschwinden des Hydrols auf dem Wasserbade erwärmt. Soll die Leukomonosulfosäure aus der Rohschmelze abgeschieden werden, so wird die Masse nach beendigter Condensation auf Eis gegossen und die Lösung mit Natronlauge oder Soda übersättigt. Das erhaltene Natronsalz kann aus Wasser umkrystallisirt und aus der wässerigen Lösung ausgesalzen werden. Statt des p-toluolsulfosauren Natrons kann auch z. B. die freie Säure oder auch p-Toluolsulfochlorid verwendet werden, welch' letzteres durch concentrirte Schwefelsäure in der Wärme verseift wird. — Die Ueberführung der Leukomonosulfosäure in die Disulfosäure erfolgt durch rauchende Schwefelsäure in der Wärme. Z. B. wird eine Lösung des in obiger Weise erhaltenen leukomonosulfosauren Natrons in etwa 5 Th. kaltem Oleum von 20 Proc. (oder eine in der Kälte mit der entsprechenden Menge Oleum von 50 Proc. versetzte, in obiger Weise erhaltene Rohschmelze) etwa eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, bis eine Probe in Alkali klar löslich ist und die alkalische Lösung durch Salz nicht mehr fällbar ist. Es wird alsdann zweckmässig abgekalkt und ins Natronsalz verwandelt. Aus der concentrirten Lösung des letzteren scheidet sich beim Ansäuern der grösste Theil der gebildeten freien Disulfosäure in glänzenden Kryställchen aus. Die Disulfosäure ist schwer in Wasser, sehr leicht dagegen in Alkalien löslich. Die Oxy-

dation erfolgt am besten mit Bleisuperoxyd, indess sind auch andere Oxydationsmittel, wie Braunstein oder Bichromat, verwendbar. Z. B. werden 50 Th. Disulfosäure in 700 Th. Wasser unter Zusatz von 15 Th. Natronlauge 40° B. gelöst, die Lösung mit 48 Th. einer 50proc. Bleisuperoxydpaste verrührt und hierauf bei gewöhnlicher Temperatur unter gutem Rühren mit 60 Th. Essigsäure von 50 Proc. versetzt. Nach dem Ausfällen des gelösten Bleies durch die erforderliche Menge Glaubersalz wird filtrirt und das Filtrat zur Trockne verdampft oder der Farbstoff aus concentrirter Lösung durch Glaubersalz abgeschieden. Der so gewonnene Farbstoff bildet ein kupferglänzendes Pulver, welches sich in Wasser leicht mit prächtig blauer Farbe löst. Die wässerige Lösung wird durch Zusatz von Natronlauge in der Kälte langsam, rascher beim Erhitzen entfärbt, aber nicht zersetzt, da Essigsäure die ursprüngliche blaue Farbe wieder herstellt. — Wird statt Tetramethyldiamidobenzhydrol Tetraäthyldiamidobenzhydrol verwendet, so erhält man ein grünstichigeres Blau.

Verfahren zur Darstellung eines blauen Diphenylnaphtylmethanfarbstoffs durch Condensation des Michler'schen Ketons mit α-Naphtylglycinäthylester

$$N{<}^{H}_{CH_2CO_2C_2H_5}$$

mittels Phosphoroxychlorids beschreibt D. Maron (D. R. P. Nr. 128 176). 2,68 Th. Tetramethyldiamidobenzophenon nnd 2,29 Th. α-Naphtylglycinäthylester werden mit Benzol innig gemischt und 2 Th. Phosphoroxychlorid unter gutem Rühren zugesetzt. Nach einiger Zeit wird das Reactionsgemisch auf dem Wasserbade erhitzt. Das Product wird nach 3- bis 4stündigem Erhitzen in Wasser gegossen, worin ein lebhafter Dampfstrom eingeleitet wird, um das Benzol zu verjagen. Der Farbstoff geht indessen in Lösung, diese wird heiss abfiltrirt und 12 Stunden sich selbst überlassen. Der Farbstoff scheidet sich in glänzenden Nädelchen aus. Der Rest des Farbstoffs wird durch Aussalzen gewonnen. Der Farbstoff ist in heissem Wasser löslich, schwer in kaltem, leicht löslich in Essigsäure und Alkohol, wobei die Lösung tiefblau gefärbt wird.

Zur Darstellung blauer beizenfärbender Oxazinfarbstoffe condensirt A. Fries (D. R. P. Nr. 130 743) p-Amido-m-oxydialkylaniline oder -toluidine mit Phenanthrenchinon. 230 Th. salzsaures Nitrosodiäthyl-m-amidophenol werden in 2000 Th. Alkohol suspendirt, die alkoholische Lösung mit 600 Th. Salzsäure von 21° B. und dann allmählich unter Eiskühlung und Rühren mit 220 Th. Zinkstaub versetzt. Nach vollendeter Reduction wird die farblose Lösung des Reductionsproductes von etwas überschüssigem Zinkstaub abfiltrirt und mit 208 Th. Phenanthrenchinon ungefähr eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht, bis die blaue Farbe der Lösung in Grün überzugehen

beginnt. Das gebildete Chlorzinkdoppelsalz des Oxazinfarbstoffs scheidet sich schon theilweise beim Kochen, vollständig beim Abkühlen krystallinisch aus. — Der so erhaltene rohe Farbstoff kann durch Lösen in kochendem Wasser und Fällen der filtrirten Lösung mit Salzsäure gereinigt werden. An Stelle von p-Amido-m-oxydialkylanilin können deren Homologen, die p-Amido-m-oxydialkyltoluidine mit gleichem Resultat verwendet werden. — Die Farbstoffe färben *tannirte Baumwolle* in schönen blauen Nüancen von bemerkenswerther Licht- und Säureechtheit an.

3. **Schwefelfarbstoffe.** *Schwarze, Baumwolle direct färbende Farbstoffe* der *Actiengesellschaft für Anilinfabrikation* (D. R. P. Nr. 127 834). Es wurde gefunden, dass eine analoge Reaction stattfindet und ähnliche Producte entstehen wie nach Pat. 124 872 (J. 1901, 118), wenn an Stelle von Chinonchlorimid Chlorchinonchlorimid (aus Chlor-p-amidophenol) oder Chinondichlorimid (aus p-Phenylendiamin) in dem Verfahren Anwendung finden. — Beispiel I. Das aus 6 Th. salzsaurem o-Chlor-p-amidophenol in bekannter Weise hergestellte Chlorchinonchlorimid wird fein vertheilt in einer gesättigten Lösung von 20 Th. Natriumhyposulfit. Man gibt hierzu in der Kälte 200 Th. einer Schwefelsäure von 33 Proc. und erwärmt nun die Mischung langsam bis zum Kochen. In ähnlicher Weise wie dies im Pat. 124 872 beschrieben ist, vollzieht sich auch zunächst ein Farbenumschlag der Lösung und es scheidet sich nach dem Kochen zum Schluss ein schwarzbrauner Niederschlag aus. Der Farbstoff löst sich in verdünnter Natronlauge, Soda- oder Schwefelnatrium mit braunschwarzer Farbe auf. Der Farbstoff erzeugt auf *ungebeizter Baumwolle* in schwefelnatriumhaltiger Flotte direct tiefschwarze Töne. — II. Das aus 50 Th. p-Phenylendiamin gewonnene Chinondichlordiimid wird in einer concentrirten Lösung von 100 Th. Natriumhyposulfit fein suspendirt. Nach Zusatz von 1000 Th. Schwefelsäure von 33 Proc. wird langsam angewärmt und zum Schluss zum Kochen erhitzt. Der sich dabei ausscheidende Farbstoff wird, wie in dem Hauptpatent beschrieben, isolirt. Der so erhaltene Farbstoff erzeugt auf *ungebeizter Baumwolle* in schwefelnatriumhaltiger Flotte direct tiefschwarze Töne.

Verfahren zur Darstellung eines Baumwolle direct schwarz färbenden Farbstoffs der *Actiengesellschaft für Anilinfabrikation* (D. R. P. Nr. 127 835) besteht darin, dass man das Dinitrophenol folgender Constitution:

OH
—NO_2
NO_2

mit Schwefel und Schwefelalkalien in wässeriger Lösung zum Sieden erhitzt. 30 k Dinitrophenol, 125 k Schwefelnatrium, 45 k Schwefel und 150 *l* Wasser werden am Rückflusskühler während etwa 25 Stunden im Sieden erhalten. Um aus der so erhaltenen concentrirten Farbstofflösung den Farbstoff zu isoliren, kann man die etwas verdünnte Reactionslösung ansäuern oder aber in diese so lange Luft einblasen, bis der Farbstoff vollkommen niedergeschlagen ist. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt bez. abgepresst. Man kann ihn nun entweder direct trocknen, pulvern und in dieser Form in den Handel bringen, wobei dann aber, da das so erhaltene Product in Wasser nicht löslich ist, vor dem Färben erst seine Auflösung in Schwefelnatrium erfolgen muss. Will man jedoch direct ein wasserlösliches Product erhalten, so dickt man den erhaltenen Niederschlag, nachdem er durch Abfiltriren bez. Abpressen von der Mutterlauge befreit ist, wieder mit Schwefelnatrium ein und bringt diese Mischung entweder auf dem Wasserbad oder in einer Trockenstube zur Trockne. Der auf die eine oder andere Weise dargestellte Farbstoff stellt ein dunkles Pulver dar, das in schwefelnatriumhaltigem Wasser mit schwärzlich grünblauer Farbe löslich ist. Auf ungebeizter Baumwolle erzeugt der Farbstoff in einer schwefelnatrium- und salzhaltigen Flotte direct schwarze Färbungen von bemerkenswerther Echtheit.

Nach dem Zusatz D. R. P. Nr. 129 564 wurde gefunden, dass, wenn man das Dinitrophenol durch das Dinitrokresol nachfolgender Constitution:

NO_2

CH_3 — (Benzolring) — NO_2

OH

ersetzt, gleichfalls ein Baumwolle direct färbender Farbstoff entsteht. Die mit dem letztgenannten Product erzeugten Färbungen sind jedoch mehr braunschwarz; im Uebrigen besitzt der Farbstoff dieselben färberischen Eigenschaften wie derjenige des Pat. 127 835. Bei der Darstellung und Abscheidung des Farbstoffs verfährt man, wie dort angegeben, indem man an Stelle von 33 k Dinitrophenol 35,1 k Dinitrokresol verwendet. Der so erhaltene Farbstoff löst sich in schwefelnatriumhaltigem Wasser mit grünschwarzer Farbe; auf Zusatz von Natronlauge wird die Farbe der Lösung nicht verändert, während Essigsäure oder Mineralsäuren den Farbstoff in dunklen Flocken ausfällen. Reductionsmittel entfärben die Lösung des Farbstoffs; an der Luft kehrt die Farbe in Folge Oxydation zurück. Auf Baumwolle in schwefelnatrium- und salzhaltiger Flotte erzeugt der Farbstoff braunschwarze Färbungen von bemerkenswerther Echtheit.

Baumwolle direct schwarzfärbender Farbstoff der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 128 725). Es wurde gefunden, dass man beim Kochen des Dinitrochloroxydiphenylamins nachfolgender Constitution

$$NO_2-C_6H_3(NO_2)-NH-C_6H_3(Cl)-OH$$

mit Schwefel und Schwefelalkalien in wässeriger Lösung einen direct färbenden Farbstoff erhält. Das als Ausgangsmaterial dienende Dinitrochloroxydiphenylamin wird erhalten, wenn Dinitrochlorbenzol (1 : 3 : 4) mit 2-Chlor-4-amidophenol bei Gegenwart eines säurebindenden Mittels, wie Soda oder Natriumacetat, in einem geeigneten Lösungsmittel erhitzt wird. Das Dinitrochloroxydiphenylamin ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Aetzalkalien. Aus Alkohol, in dem es leicht löslich in der Hitze, schwer löslich in der Kälte ist, krystallisirt es in rothen Nädelchen, die bei 180° schmelzen. Zur Darstellung des Farbstoffs werden 31 k Dinitrochloroxydiphenylamin mit 150 k Schwefelnatrium und 60 k Schwefel unter Zusatz von 180 *l* Wasser etwa 40 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Farbe der Lösung geht durch rothbraun und olivgrün ziemlich rasch in blauschwarz über. Aus der Lösung kann der Farbstoff in üblicher Weise durch Aussalzen oder Fällen mit Mineralsäuren oder durch Einleiten von Kohlensäure oder Luft erhalten werden. In letztgenannten Fällen ist er vor dem Ausfärben wieder in Schwefelnatrium zu lösen. Der Farbstoff löst sich in schwefelnatriumhaltigem Wasser mit blauschwarzer Farbe, die auf Zusatz von Natronlauge indigoblau wird. Essigsäure und Mineralsäuren fällen den Farbstoff in Form von braunschwarzen Flocken. In Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. ist der Farbstoff unlöslich. Der Farbstoff erzeugt auf Baumwolle in schwefelnatrium- und kochsalzhaltigem Bade grünschwarze Töne von grosser Intensität, die beim Nachbehandeln mit Wasserstoffsuperoxyd nicht in Indigoblau übergehen, sondern den schwärzlichen Ton beibehalten.

Darstellung eines schwarzen substantiven Baumwollfarbstoffs nach Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 127 441). In J. 1900, 153 ist die Darstellung von schwarzen substantiven Baumwollfarbstoffen beschrieben, welche durch Verschmelzen des Dinitrodi-p-oxydiphenyl-m-phenylendiamins von der Formel

$$C_6H(NO_2)_2(NH-C_6H_4-OH)_2$$

bez. der Sulfo- oder o-Carbonsäure dieses Körpers mit Schwefelalkali und Schwefel entstehen. Die mit diesen Farbstoffen erhaltenen schwarzen Färbungen zeichnen sich durch hervorragende Schönheit aus und sind bereits ohne Nachbehandlung mit Chromaten, Kupfersalzen oder anderen Oxydationsmitteln, wie Natriumsuperoxyd u. s. w., vollständig waschecht, lichtecht und säurebeständig. — Es wurde nun gefunden, dass an Stelle der obigen Dinitroverbindung mit Vortheil eine Chlordinitroverbindung des Di-p-oxydiphenyl-m-phenylendiamins verwendet werden kann, welche aus dem von Jungfleisch (1868) durch Nitriren von 1.2.4-Trichlorbenzol erhaltenen Dinitroproduct vom Schmelzpunkt 103,5° dargestellt wird. Dieses liefert bei Gegenwart von säurebindenden Mitteln, wie z. B. Soda oder Natriumacetat, mit 2 Mol. p-Amidophenol ein Derivat des Chlor-m-phenylendiamins, welchem voraussichtlich die Formel

$NH—C_6H_4—OH$

NO_2—[Benzolring]—NO_2

—$NH—C_6H_4—OH$

Cl

zukommt. — Der durch Verschmelzen dieses Products mit Schwefelalkali und Schwefel dargestellte Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in tiefschwarzen Tönen an und zeigt dieselben hervorragenden Echtheitseigenschaften wie der entsprechende Farbstoff des Hauptpatentes aus dem Condensationsproduct aus 1 Mol. Dinitrodichlorbenzol und 2 Mol. p-Amidophenol. Er unterscheidet sich von jenem indess vortheilhaft durch die erheblich blauere bez. grünere Nüance sowohl der direct erhaltenen als der durch Nachbehandeln mit Oxydationsmitteln hervorgerufenen Färbungen. — Beispiel I. 27,2 Th. Dinitrotrichlorbenzol vom Schmelzpunkt 103,5°, 30 Th. salzsaures p-Amidophenol und 60 Th. krystallisirtes Natriumacetat werden unter Rühren in etwa 200 Th. Alkohol eingetragen und am Rückflusskühler anfangs etwa 1 Stunde auf 40° erhitzt. Die Temperatur wird allmählich im Zeitraum von etwa 3 bis 4 Stunden bis zum Sieden des angewendeten Alkohols gesteigert, wobei dann in der Regel das angewendete Dinitrotrichlorbenzol vollständig aufgebraucht ist, und sich beim Erkalten das entstandene Dicondensationsproduct in Form eines orangefarbenen Krystallpulvers vollkommen abgesetzt hat. Man saugt ab, wäscht mit etwas Alkohol und dann zur Entfernung der anorganischen Salze mit heissem Wasser, presst und trocknet. — Das so erhaltene Product bildet ein in Wasser unlösliches, in Alkohol besonders beim Erwärmen leicht lösliches, in Aether schwer lösliches, orangefarbenes Krystallpulver, welches beim Erhitzen auf etwa 155° zu sintern beginnt und bei etwa 215° unter Aufschäumen verkohlt. Es ist schon in der Kälte in verdünnter Natronlauge mit gelbrother Farbe leicht löslich, bei schwachem Erwärmen mit schmutzig rother Farbe in wässeriger Soda-

lösung löslich und wird auf Zusatz von Mineralsäuren wieder in röthlich gelben Flocken abgeschieden. — II. In ein auf 120° erhitztes Gemisch von 40 Th. krystallisirtem Schwefelnatrium, 15 Th. Schwefel und 10 Th. Wasser werden unter Rühren 10 Th. des nach Beispiel I dargestellten Condensationsproductes eingetragen. Die Temperatur wird allmählich gesteigert, wobei bei etwa 140° lebhafte Reaction, welche sich durch Aufschäumen zu erkennen gibt, eintritt. Man steigert alsdann die Temperatur auf 160 bis 180° und erhitzt so lange, bis die Schmelze vollständig trocken geworden ist. Die erhaltene Schmelze ist direct zum Färben verwendbar.

Brauner directfärbender Baumwollfarbstoff der Bad. Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 127 676). Durch energische Nitrirung von Diphenylamin entsteht das Hexanitrodiphenylamin (Dipikrylamin), dessen Natron- oder Ammonsalz als „Aurantia" eine Zeit lang in den Handel gebracht wurde. Es wurde nun gefunden, dass ein werthvoller, direct färbender brauner Baumwollfarbstoff entsteht, wenn man die genannte Nitroverbindung mit Schwefel und Schwefelalkali erhitzt. — 250 Th. Schwefelnatrium werden in 100 Th. Wasser gelöst und in diese Lösung bei 45 bis 50° 50 Th. Hexanitrodiphenylamin allmählich eingetragen. Nach Beendigung der Reaction werden 100 Th. Schwefel zugegeben, die Masse aufgekocht, eingedickt und bei 140° gebacken. Der so erhaltene Farbstoff kann direct zum Färben verwendet werden. Der Farbstoff löst sich in Wasser mit brauner Farbe und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure, Chlorammonium, Kochsalz u. s. w. in braunen Flocken gefällt. Er färbt ungebeizte Baumwolle direct in braunen Tönen an, welche ausserordentlich widerstandsfähig gegen Seife, Säuren u. s. w. sind und eine hervorragende Lichtechtheit besitzen. Durch Nachbehandeln mit Chromalaun oder mit Kupfervitriol, ebenso mit Chromkali, Kupfervitriol und Essigsäure findet eine Vertiefung des Farbtones statt. Durch Einwirkung von Chromkali und Schwefelsäure oder von Wasserstoffsuperoxyd werden die Töne etwas heller. Die Färbungen liefern durch Kuppeln mit Diazoverbindungen auf der Faser und ebenso durch Diazotiren und Kuppeln neue, sehr werthvolle, gleichfalls ausserordentlich echte Nüancen.

Grüner schwefelhaltiger Baumwollfarbstoff derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 128 088). Es hat sich gezeigt, dass p-Nitranilin ein werthvolles Ausgangsmaterial für die Darstellung eines grünen Schwefelfarbstoffs ist. Der Verlauf der Schwefelalkalischmelze zeigt, dass in dieser das p-Nitranilin nicht etwa zunächst zu p-Phenylendiamin reducirt wird, welch' letzteres in dem Pat. 85 330 als Ausgangsmaterial für die Darstellung eines schwarzen Farbstoffs beansprucht ist. Vielmehr tritt dieses Paradiamin in dem vorliegenden Verfahren nur in geringer Menge auf, indem offenbar die Farbstoffbildung aus p-Nitranilin sich in der Hauptsache eher vollzieht, als die vollständige Reduction der Nitrogruppe, und es ist dementsprechend auch der Verlauf der Schmelzen ein durchaus verschiedener. Während nach dem vorliegenden Verfahren

aus p-Nitranilin reichliche Farbstoffbildung stattfindet, liefert p-Phenylendiamin unter gleichen Bedingungen sehr geringe Mengen von Farbstoff unter starker Sublimation von p-Phenylendiamin. In Uebereinstimmung damit steht das verschiedene Verhalten der Farbstoffe. Beide fixiren sich zunächst mit dunkelgrüner Farbe auf Baumwolle. Während aber das aus p-Phenylendiamin erhaltene Product nach Pat. 85 330 durch Luft oder andere Oxydationsmittel auf der Faser zu Schwarz und Blauschwarz oxydirt wird, bleibt der nach vorliegendem Verfahren dargestellte Farbstoff bei Nachbehandlung mit Bichromat wie auch mit Kupfersulfat grün und wird überhaupt nur wenig nachgedunkelt. — Z. B. in einem eisernen Kessel mit Rührwerk, der im Oelbad erhitzt wird, schmilzt man 80 Th. krystallisirtes Schwefelnatrium und 25 Th. Schwefel; bei 150° (Thermometer im Oelbad) trägt man, wenn der Schwefel sich gelöst hat, langsam 20 Th. p-Nitranilin ein. Man erwärmt langsam bis auf 200°, hält bei dieser Temperatur 4 Stunden und erhitzt schliesslich noch 2 Stunden auf 230°. Die Schmelze löst sich in Wasser olivgrün, auf Zusatz von Schwefelnatrium reingrün; durch Säuren wird der Farbstoff vollständig ausgefällt. Er erzeugt auf Baumwolle dunkelgrüne Färbungen, die gegen oxydirende Einflüsse in hohem Maasse beständig, ausserdem ganz hervorragend wasch- und lichtecht sind.

Darstellung eines gelbbraunen Schwefelfarbstoffes der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 131 725). Durch Behandeln von Benzylsulfosäure mit Salpeterschwefelsäure in der Wärme erhält man die von Mohr (Ann. 221, 225) beschriebene Dinitrobenzylsulfosäure. Es hat sich nun gezeigt, dass dieses Product durch Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali bez. Alkalipolysulfiden, am zweckmässigsten bei Temperaturen zwischen 200 bis 250°, in einen neuen Schwefelfarbstoff umgewandelt wird, welcher Baumwolle in alkalischem Bade in gelbbrauner, licht- und waschechter Nüance anfärbt. — In eine Lösung aus 1 Th. Schwefel, 3 Th. Schwefelnatrium (kryst.) und 2 Th. Wasser trägt man bei 60 bis 80° allmählich unter Rühren 1 Th. dinitrobenzylsulfosaures Natrium ein, erhitzt dann auf 150 bis 200° bis zum Dickwerden der Schmelze, steigert die Temperatur bis 240 bis 250° und hält hierbei so lange, bis die Masse völlig trocken geworden ist. Das so erhaltene Reactionsproduct stellt eine schwärzliche, brüchige Masse dar, welche sich in Wasser mit gelblich brauner Farbe auflöst; der Farbstoff lässt sich aus dieser Lösung durch Kochsalz oder Säuren ausfällen. Concentrirte Schwefelsäure nimmt ihn mit brauner Farbe auf. Die mit dem Farbstoff erzielten Färbungen lassen sich den üblichen Nachbehandlungsmethoden unterwerfen, doch finden hierbei keine wesentlichen Aenderungen, weder in Bezug auf Nüance noch hinsichtlich der Echtheitseigenschaften, statt. Der Farbstoff besitzt ausserdem die bemerkenswerthe Eigenschaft, sich auf der Faser diazotiren zu lassen und dann mit Phenolen und Aminen zu kuppeln.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 135 636) hat sich gezeigt, dass in diesem Verfahren die Dinitroverbindung durch das p-Mononitroderivat bez. durch das rohe Mononitroproduct, wie es aus Benzylsulfosäure durch Nitriren erhalten wird (Ann. 221, 216), ersetzt werden kann. Hierbei entsteht ein substantiver Schwefelfarbstoff von im Allgemeinen ähnlichen Eigenschaften wie jener des Hauptpatentes, der aber von diesem durch eine gelbere Nüance unterschieden ist. — In eine Lösung aus 1 Th. Schwefel, 3 Th. Schwefelnatrium (kryst.) und 2 Th. Wasser wird unter Rühren bei 60 bis 80° 1 Th. mononitrobenzylsulfosaures Natrium eingetragen und das Gemenge so lange bei 150 bis 200° gehalten, bis die Schmelze fast hart geworden ist. Nach dem Erkalten wird die Schmelze zerkleinert und noch einige Zeit auf 220 bis 240° erhitzt. Sie stellt alsdann eine bräunliche Masse dar, welche sich in Wasser mit bräunlichgelber Farbe auflöst und direct zum Färben Verwendung finden kann. Mineralsäuren oder Kochsalz fällen den Farbkörper aus seinen Lösungen in Form von gelblichen Flocken aus. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle direct bräunlichgelb an, und es zeichnen sich die damit erzielten Färbungen besonders durch ihre Wasch- und Chlorechtheit aus. Der Farbstoff lässt sich auf der Faser den üblichen Nachbehandlungsmethoden unterwerfen, ausserdem besitzt er wie derjenige des Hauptpatentes die Eigenschaft, sich auf der Faser diazotiren und dann mit Phenolen und Aminen kuppeln zu lassen.

Verfahren zur Darstellung violetter substantiver Farbstoffe der Bad. Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 135 563) besteht darin, dass man die aus aromatischen monoalkylirten oder asymmetrisch dialkylirten p-Diaminthiosulfosäuren und m-Diaminen erhältlichen Indaminthiosulfosäuren oder die aus diesen darstellbaren Thiazine mit Schwefelalkali und Schwefel oder ähnlich wirkenden Mitteln behandelt. Zur Darstellung der p-Dialkylamidoindaminthiosulfosäuren werden 250 Th. Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure in 10 000 Th. Wasser unter Zusatz von 40 Th. Aetznatron gelöst und mit einer Lösung von 108 Th. m-Phenylendiamin in 5000 Th. Wasser und 265 Th. Salzsäure (19° B.) vermischt. Hierzu fügt man unter Rühren und u. U. unter Kühlung eine Lösung von 200 Th. Kaliumbichromat in 1000 Th. Wasser, welcher 1000 Th. 30proc. Essigsäure zugesetzt sind. Nach kurzer Zeit scheidet sich die entstandene p-Dimethylamidoindaminthiosulfosäure in dunklen metallglänzenden Kryställchen aus. Sie wird abgesaugt und gepresst. Die Verbindung löst sich beim Erwärmen in Ammoniak und Sodalösung mit tiefblauer Farbe, in Salzsäure mit rother Farbe, welche beim Kochen in Violett übergeht. — An Stelle der Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure kann man die entsprechende Menge der anderen alkylirten p-Diaminthiosulfosäuren verwenden. Die analog dem angeführten Beispiel erhaltenen Indamine sind dem vorbeschriebenen durchaus ähnlich. — Für die Darstellung der genannten schwefelhaltigen Farbstoffe werden 300 Th. des nach dem vorhergehenden Beispiel erhaltenen Presskuchens der Dimethylamido-

indaminthiosulfosäure bei 110° in 700 Th. geschmolzenes Schwefelnatrium ($Na_2S + 9H_2O$) eingetragen. Nach halbstündigem Rühren wird die Temperatur langsam auf 120° erhöht, hierauf trägt man allmählich 100 Th. Schwefel ein und erwärmt unter Rückflusskühlung etwa 24 Stunden bez. so lange, bis eine Probe nach dem Oxydiren an der Luft an Chloroform keinen rothen Farbstoff mehr oder nur geringe Mengen eines solchen abgibt. Das Reactionsgemisch wird mit 10 000 Th. Wasser aufgekocht; man filtrirt und fällt den Farbstoff, welcher sich z. Th. beim Erkalten ausscheidet, durch Einleiten von Luft vollständig aus. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle bei Gegenwart von Schwefelnatrium schon in kaltem Bade in violettblauen Tönen von sehr guten Echtheitseigenschaften an. Durch Dämpfen der alkalischen Färbungen wird die Nüance geröthet. Ferner lassen sich die Färbungen auf der Faser den üblichen Nachbehandlungsmethoden, z. B. der Einwirkung von Chromaten, Kupfersalzen, Zinksalzen, von Wasserstoffsuperoxyd u. s. w., unterwerfen sowie auch mit Diazoverbindungen behandeln, wobei z. B. das Nitrodiazobenzol ein Violettschwarz liefert. Schliesslich kann man den Farbstoff auf der Faser diazotiren und mit den üblichen Entwicklern behandeln; es entstehen alsdann dunklere Töne. — An Stelle der Dimethylamidoindaminthiosulfosäure kann man auch das aus dieser erhältliche Thiazin verwenden. Man erhält dies u. A. durch Kochen der Dimethylamidoindaminthiosulfosäure mit concentrirter Schwefelnatriumlösung und nachfolgende Oxydation durch Luft, wobei der Farbstoff ausfällt, oder durch Erwärmen der genannten Indaminthiosulfosäure mit concentrirter Schwefelsäure. Die in letzterem Falle nach dem Eingiessen der schwefelsäurehaltigen Lösung in Eiswasser durch Natronlauge abgeschiedene Thiazinbase löst sich in Chloroform mit rother Farbe, färbt sich beim Aufgiessen der Chloroformlösung auf Fliesspapier blau und bildet mit Säuren blaue wasserlösliche Salze, welche tannirte Baumwolle blau anfärben. — Das Thiazin wird zum Zwecke der Ueberführung in den substantiven Schwefelfarbstoff in 3 Th. geschmolzenem krystallisirtem Schwefelnatrium gelöst, worauf man nach Zusatz von $^1/_2$ Th. Schwefel genau nach obigem Beispiel verfährt. — Analog lassen sich ferner die anderen genannten p-Amidoindaminthiosulfosäuren benutzen, und man verfährt zur Ueberführung dieser Säuren in die substantiven Farbstoffe in gleicher Weise, wie es bei Verwendung der p-Dimethylamidoindaminthiosulfosäure angegeben worden ist. Die auf diese Weise erhaltenen Producte sind dem vorbeschriebenen sehr ähnlich. Verwendet man z. B. die aus der Thiosulfosäure des p-Amidomonomethyl-o-toluidins und m-Phenylendiamin entstehende Indaminthiosulfosäure, so entsteht ein Farbstoff, welcher sich von dem aus Dimethylamidoindaminthiosulfosäure erhaltenen sowohl hinsichtlich der Nüance wie auch bezüglich der anderen Eigenschaften kaum unterscheidet.

Verfahren zur Darstellung eines schwarzen, substantiven, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs der Bad. Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 135 635) besteht darin,

dass man o.p-Dinitro-m-p_1-dioxydiphenylamin mit Schwefel und Schwefelalkalien behandelt. — I. In einem Rührkessel mit Rückflusskühler kocht man 220 Th. Dinitrochlorphenol, 109 Th. Amidophenol, 150 Th. krystallisirtes Natriumacetat und 2000 Th. Alkohol so lange, bis alles Dinitrochlorphenol verschwunden ist. Nach beendeter Reaction wird der Alkohol abdestillirt und erforderlichenfalls das Condensationsproduct durch Krystallisation gereinigt. Man erhält so das Natriumsalz des Dinitrodioxydiphenylamins als rothes Krystallpulver. Durch Säurezusatz zur wässerigen Lösung scheidet sich das Dinitrodioxydiphenylamin als gelbrothes Pulver aus; es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich mit gelbrother Farbe in Alkohol, schwerer in Aether; es schmilzt unter Zersetzung bei 185 bis 186° (uncorr.). — II. In einem eisernen Kessel, der im Oelbad erhitzt wird und mit Rührwerk versehen ist, schmilzt man 100 Th. krystallisirtes Schwefelnatrium und 40 Th. Schwefel und trägt bei 100° (Oelbad) 30 Th. des nach Beispiel I erhaltenen Condensationsproductes ein. Man erhitzt dann langsam auf 150 bis 170° und hält die Temperatur auf 170°, bis die Schmelze völlig trocken geworden ist. Die Eigenschaften des so dargestellten Farbstoffs gibt die nachfolgende Uebersicht:

Farbe der wässerigen Lösung: dunkelgrün.
Auf Zusatz von Schwefelnatrium oder Natronlauge: dunkelblaugrün.
Auf Säurezusatz: flockig braune Fällung.
In concentrirter Schwefelsäure: unlöslich, selbst in der Hitze.
Färbt ungebeizte Baumwolle: tiefschwarz mit grünlichem Ueberschein.

Die Färbung ändert sich beim Nachbehandeln:

Mit Kupfervitriol und Essigsäure: etwas nach Grün.
Mit Kupfervitriol, Kaliumbichromat und Essigsäure: kaum.
Mit Natriumsuperoxyd: fast nicht (Spur blauer).
Mit Chrombisulfit: nach Grünschwarz.
Mit Benzylirungsmitteln: nach Blauschwarz.
Beim Dämpfen: fast nicht (Spur blauer).

Schwarzer substantiver Baumwollfarbstoff der Bad. Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 137 108). Man verwendet an Stelle des im Hauptpat. 112 298 angewendeten dinitrirten Di-p-oxydiphenyl-m-phenylendiamins das Trinitroderivat dieses Körpers, welches durch Condensation von 1 Mol. 2.4.6-Trinitro-1.3-dichlorbenzol und 2 Mol. p-Amidophenol entsteht. — Beispiel I. 400 Th. Dinitro-m-dichlorbenzol werden in ein Gemisch von 280 Th. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und 800 Th. Oleum von 23 Proc. Anhydridgehalt eingetragen und die Masse unter Rühren 3 Stunden auf 140 bis 145° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Reactionsproduct theilweise krystallinisch aus. Durch Aufgiessen der Masse auf Eis wird es vollständig abgeschieden; es kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Das Trinitro-m-dichlorbenzol krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 128 bis 129°. — Selbstverständlich kann man zur Darstellung dieses Trinitrodichlorbenzols auch vom m-Dichlorbenzol direct ausgehen, indem man in dieses nach einander drei Nitrogruppen einführt.

— II. 140 Th. fein gepulvertes Trinitrodichlorbenzol, 150 Th. p-Amidophenolchlorhydrat und 300 Th. krystallisirtes Natriumacetat werden mit 2000 Th. Alkohol übergossen und unter gelindem Erwärmen so lange umgerührt, bis sich alles Trinitrodichlorbenzol in ein rothes, fein krystallinisches Product verwandelt hat. Das entstandene, in Alkohol schwer lösliche Condensationsproduct wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das erhaltene Trinitro-di-p-oxydiphenyl-m-phenylendiamin krystallisirt aus Alkohol in ziegelroth gefärbten Blättchen, welche bei 224 bis 226° unter Zersetzung schmelzen. — III. 50 Th. Trinitro-di-p-oxydiphenyl-m-phenylendiamin werden in eine Polysulfidlösung aus 200 Th. Schwefelnatrium, 60 Th. Schwefel und 200 Th. Wasser eingetragen und unter Rühren langsam erhitzt, wobei lebhafte Reaction eintritt. Nachdem diese nachgelassen hat, wird die Temperatur langsam auf 160 bis 180° (Oelbad) gesteigert und dabei so lange gehalten, bis die Schmelze trocken geworden ist. Sie wird hierauf gepulvert und kann direct zum Färben verwendet werden. — Der so erhaltene Schwefelfarbstoff stellt eine schwarze Masse dar, welche sich in Wasser mit grünlicher, auf Zusatz von Schwefelnatrium blauer werdender Farbe löst. — Er färbt Baumwolle mit grünlich schwarzer Nüance an, welche durch alkalische Oxydationsmittel nach Blau hin verschoben wird.

Blaugrüne Schwefelfarbstoffe von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 129 540). Aus p-Dialkylamido-p^1-oxydiphenylamin lassen sich unter geeigneten Bedingungen sehr reine blaue Schwefelfarben erhalten (franz. Pat. 303 524), die im Handel die Bezeichnung Immedialreinblau führen. Nimmt man die Schmelzen bei Gegenwart von Kupfersalzen vor, so tritt anscheinend Kupfer in das Molecül ein; das anfänglich gebildete Schwefelkupfer verschwindet und die Schmelze löst sich rückstandsfrei in Wasser. Der Farbstoff behält seine Eigenschaften im Wesentlichen bei, seine reinblaue Nüance wird jedoch in ein ebenso reines Blaugrün verwandelt. — 124 k kryst. Schwefelnatrium werden in einem mit Rührwerk versehenen eisernen Kessel geschmolzen, hierauf werden 31 k gepulverter Schwefel hinzugegeben und es wird erhitzt, bis letzterer gelöst ist. Man trägt dann 50 k trockenes gemahlenes Dimethylamidooxydiphenylamin ein. Sobald vollständige Lösung eingetreten ist, fügt man die concentrirte Lösung von 10 k Kupfersulfat zu, steigert die Temperatur allmählich auf etwa 120° und hält die Masse unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers auf diesem Siedepunkt. Die Reaction ist nach etwa 24 Stunden beendet. Man trocknet die Schmelze und pulvert sie. Dieser Rohfarbstoff kann direct verwendet werden. Um ein reineres Product zu erzielen, kann man die Lösung der Schmelze mit Kochsalz oder den Chloriden anderer Metalle ausfällen, deren Schwefelverbindungen wasserlöslich sind, wie Chlorcalcium, Chlorbaryum. Bei Anwendung der letztgenannten Salze ist eine nachträgliche Umwandlung der Calcium- oder Baryumverbindung in die Natriumverbindung nothwendig. Der Farbstoff löst sich leicht bei Gegenwart von

Schwefelnatrium oder Aetznatron mit dunkel rothvioletter Farbe auf. Auf Baumwolle färbt der Farbstoff in schwefelnatriumhaltigem Bade blaugrüne Töne von hervorragender Wasch- und Lichtechtheit. Der Farbstoff aus Diäthylamidooxydiphenylamin besitzt die gleichen Eigenschaften.

Blaue schwefelhaltige Farbstoffe von werthvollen Eigenschaften lassen sich nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 133481) unter geeigneten Bedingungen aus monoalkylirten p-Amido-p^1-oxydialphylaminen herstellen. Die letzteren gewinnt man am besten durch Reduction der bei gemeinsamer Oxydation von monoalkylirten aromatischen Aminen mit p-Amidophenol entstehenden Producte. Das Monomethyl-p-amido-p^1-oxydiphenylamin ist ein sehr beständiger, aus heissem Wasser in schönen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 171° krystallisirender Körper; der entsprechende monoäthylirte Körper bildet farblose kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 140°. Die aus Monoäthyl-o-toluidin und p-Amidophenol gewonnene Base schmilzt bei 105°, die aus Monoäthyl-α-naphtylamin und p-Amidophenol erhaltene bei 170°. Die Basen lösen sich leicht in Säuren und in Alkalien. Die alkalischen Lösungen färben sich sofort intensiv bei der Berührung mit Luft. — 12,1 k Monoäthylanilin und 10,9 k p-Amidophenol werden in 5 hl Wasser und 25 k Schwefelsäure gelöst und die Lösung bei 0° mit 25 k Natriumbichromat oxydirt. Man macht dann mit Soda schwach alkalisch und filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn aus, rührt ihn mit 250 *l* Wasser an, gibt eine Lösung von 50 k kyrstallisirtem Schwefelnatrium in 250 *l* Wasser hinzu und erwärmt auf etwa 70°. Die hellbraune Lösung wird heiss filtrirt und aus dem Filtrat die Base durch Zusatz von Natriumbicarbonat ausgefällt. — 20 k Monoäthylamidooxydiphenylamin werden in eine concentrirte Lösung von 80 k krystallisirtem Schwefelnatrium und 20 k Schwefel bei 110 bis 115° eingetragen, zunächst langsam Wasser abdestillirt, bis die Temperatur auf 130 bis 140° gestiegen ist, und dann noch etwa 12 Stunden am Rückflusskühler bei dieser Temperatur gehalten. Die Schmelze wird in 4 hl heissem Wasser gelöst und die abgekühlte Lösung so lange mit Salzsäure versetzt, bis das Filtrat einer Probe sich mit Chlorlösung nicht mehr blau färbt. Man filtrirt ab und wäscht gut aus. Der Rückstand wird in kalter verdünnter Natronlauge vertheilt, dann wird aufgekocht und filtrirt. Durch vorsichtiges Eindampfen der Lösung gewinnt man den Farbstoff in trockener, löslicher Form. In analoger Weise werden die anderen Basen und Farbstoffe gewonnen. Der aus Monoalkylamidnoaphtyl-p-oxyphenylamin gewonnene Farbstoff zeigt ferner die bemerkenswerthe Eigenschaft, bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd auf der Faser in ein Dunkelblau überzugehen, während die anderen Farbstoffe durch diese Nachbehandlung nicht erheblich verändert werden.

Verfahren zur Herstellung schwarzer, Baumwolle direct färbender Farbstoffe von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 135738) besteht darin, dass man moleculare Mengen von m-Phenylen-

diamin bez. m-Toluylendiamin und Dinitrooxydiphenylamin folgender Constitution:

$$NO_2 - C_6H_3(NO_2) - NH - C_6H_4 - OH$$

mit Schwefel und Schwefelnatrium erhitzt. 48 Th. Schwefelnatrium, 16 Th. Schwefel und 5 Th. Wasser werden zusammengeschmolzen; in die etwa 100° warme Masse trägt man eine Mischung von 10 Th. Dinitrooxydiphenylamin und 4 Th. m-Phenylendiamin ein. Die Bildung des Farbstoffs beginnt bei weiterer Steigerung der Temperatur sehr bald und man erhitzt bis zur Vollendung der Farbstoffbildung etwa 4 bis 5 Stunden auf 150 bis 160°. Die erhaltene Schmelze wird gepulvert und kann direct zum Färben verwendet werden. — Der so erhaltene Farbstoff ist ein schwarzbraunes Pulver, das sich leicht in Wasser mit schmutzig grünblauer Farbe löst, die auf Zusatz von Natronlauge etwas bläulicher wird. In der wässerigen Lösung des Farbstoffs erzeugen Mineralsäuren und Essigsäure einen braunschwarzen Niederschlag. — Verwendet man in dem genannten Beispiel an Stelle des m-Phenylendiamins das m-Toluylendiamin, so entsteht ein Farbstoff von gleichen Eigenschaften.

Verfahren zur Darstellung von braunen Schwefelfarbstoffen durch Erhitzen des Nitroso-m-toluylendiamins des Pat. 123 375 mit Polysulfiden allein oder in Gegenwart von Carbonsäuren, wie Phtalsäure, Oxalsäure, Weinsäure, nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 135 637). 100 k Nitroso-m-toluylendiamin werden in einem eisernen Rührkessel bei einer Temperatur von etwa 100° in die Lösung von 100 k Schwefel in 250 k krystallisirtem Schwefelnatrium eingetragen und die Schmelze allmählich eingedickt, bis bei 180° eine gleichmässige dunkel gefärbte Schmelze resultirt. Man erhitzt dann die Schmelze in einem passenden Ofen einige Stunden auf 200 bis 230°. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle kastanienbraun. — II. 90 k Nitroso-m-toluylendiamin werden bei etwa 100° in eine Lösung von 100 k Schwefel in 360 k Schwefelnatrium eingetragen und dann noch 52 k Weinstein hinzugesetzt. Man erhitzt zuerst bis auf etwa 170°, so dass eine gleichmässige zähe Schmelze resultirt, die beim Erkalten fest wird. Es wird dann zur Vollendung der Reaction noch mehrere Stunden auf 220° erhitzt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle direct in einer dem Bismarckbraun ähnlichen Nüance:

Farbstoff aus:	Färbt ungebeizte Baumwolle
Nitroso-m-toluylendiamin allein	kastanienbraun
Nitroso-m-toluylendiamin und Phtalsäure	gelbbraun
Nitroso-m-toluylendiamin und Oxalsäure	gelbbraun
Nitroso-m-toluylendiamin und Weinsäure	orangebraun

Blaue schwefelhaltige Farbstoffe von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 134 947). Rein blaue schwefelhaltige Farbstoffe, welche in schwefelnatriumhaltigem Bade Baumwolle echt färben, wurden durch Behandlung der p-Dialkylamido-p'-oxydiphenylamine mit Schwefel und Schwefelalkalien unter bestimmten Bedingungen erhalten. Werden die richtigen Verhältnisse nicht eingehalten, so entstehen blaugraue Farbstoffe von geringem technischen Werth. — Die p-Dialkylamido-p'-oxydiphenylamine erhält man durch Erhitzen von salzsaurem p-Amidophenol mit Dialkyl-p-phenylendiamin oder durch vorsichtige Reduction der Producte der gemeinsamen Oxydation von Dialkyl-p-phenylendiamin und Phenol. Die Dimethylverbindung bildet aus Wasser krystallisirt grauweisse Nadeln vom Schmelzpunkt 161 bis 162°, aus Benzol derbe Prismen mit abgeschrägten Endflächen. In kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist diese Base schwer löslich, doch wird sie von allen diesen Lösungsmitteln in der Wärme reichlich aufgenommen. Mit Mineralsäuren bildet sie leicht lösliche, farblose Salze, in Aetzalkalien löst sie sich bei Luftzutritt mit prachtvoll blauer Farbe. Die Diäthylverbindung zeigt ganz analoge Eigenschaften. — Bei der Verarbeitung auf den Farbstoff ist eine Steigerung der Schmelztemperatur über 120° thunlichst zu vermeiden, da sonst leicht Dimethylamin bez. Diäthylamin abgespalten wird und der bekannte werthlose Farbstoff aus Dioxydiphenylamin entsteht, auch ist völliges Eintrocknen der Schmelze vor vollendeter Reaction aus dem gleichen Grunde zu vermeiden. Wesentlich ist ferner das Verhältniss von Schwefelnatrium (kryst.) zu Schwefel, welches etwa 4:1 sein soll. Von diesem Gemisch sind auf 1 Th. des Dialkylamidooxydiphenylamins am besten 2 bis 3 Th. anzuwenden. — Die Rohschmelze kann zwar für viele Zwecke als genügend reiner Farbkörper Verwendung finden; um jedoch den Farbstoff in ganz reinem Zustande zu erhalten, benutzt man seine besondere Eigenschaft, sich durch Kochsalz aus Schwefelalkalilösungen ausfällen zu lassen. Hierbei bleiben Verunreinigungen in Lösung. Man erhält den Farbstoff so in Form eines leicht dissociirbaren und daher nur partiell löslichen Natronsalzes. Trocknet man die Paste unter Zusatz von Natronlauge ein, so wird ein lösliches Product erhalten. — Dieser reine Farbstoff zeigt dem Methylenblau ähnliche Nüance. Die Färbungen sind walkecht, lichtecht, säureecht und chlorecht und übertreffen Indigofärbungen nicht nur durch die prachtvolle Nüance, sondern auch durch grössere Beständigkeit. — 25 k p-Dimethylamido-p'-oxydiphenylamin werden nach und nach in das auf 90° erwärmte Gemisch von 50 k krystallisirtem Schwefelnatrium, 12,5 k Schwefel und 10 *l* Wasser eingetragen. Die Temperatur der Schmelze wird dann vorsichtig auf 110° gesteigert und durch entsprechenden Ersatz des verdampfenden Wassers der Siedepunkt des Ansatzes so geregelt, dass die Temperatur 110 bis 115° bleibt. Zuerst scheidet sich ein grünschwarzes Harz ab, das allmählich wieder in Lösung geht. Nach etwa 24 Stunden hat die Schmelze die Form einer dicken Paste angenommen. Sie ist dann fertig und kann entweder

vorsichtig getrocknet oder wie folgt aufgearbeitet werden. Man bringt die Masse mit Hilfe von 5 hl Wasser in Lösung und trägt 50 k Kochsalz ein. Der Niederschlag wird abfiltrirt und ausgewaschen. Getrocknet stellt der so gewonnene reine Farbstoff ein kupferglänzendes Pulver dar, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe löst und welches in reinem Wasser nur unvollständig, aber leicht auf Zusatz von Aetzalkali und Schwefelnatrium löslich ist. — Verwendet man statt der Dimethylverbindung das p-Diäthylamido-p'-oxydiphenylamin, so erhält man einen Farbstoff von ganz gleichen Eigenschaften.

Das Verfahren des Zusatz (D. R. P. Nr. 135 952) beruht auf der Eigenthümlichkeit der reinen Farbstoffe des Pat. 134 947, mit Bisulfiten wasserlösliche und gut krystallisirende Verbindungen einzugehen. Da die verunreinigenden Farbstoffe keine derartigen Bisulfitderivate liefern, gelingt es leicht, die Verunreinigungen von den reinen Farbstoffen zu trennen. Bei dem Zusatz von Bisulfitlösung zu den Lösungen der sog. Schwefelschmelze beobachtet man zunächst in Folge der Absorption der Sulfide und Polysulfide durch das Bisulfit Abscheidung aller gelösten Substanzen. Wird die Lösung der nach dem Beispiel des Pat. 134 947 erhaltenen Rohschmelze in 7 hl Wasser kalt gelöst und nach und nach Bisulfitlösung hinzugegeben, so lässt sich leicht der Punkt festhalten, an dem eine Probe auf Filtrirpapier im Auslauf keine Blaufärbung mehr beim Betupfen mit Hypochloritlösung zeigt und alle organischen Körper der Schmelze ausgefällt sind. Man filtrirt dann und wäscht vollständig aus. Der Niederschlag wird mit etwas Wasser und 250 *l* Bisulfitlösung in der Kälte etwa 12 Stunden behandelt und alsdann langsam bis 90° angewärmt. Filtrirt man nunmehr ab, so geht die Bisulfitverbindung des reinen Blau in Lösung, während die Nebenproducte ungelöst zurückbleiben. — Aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten die Bisulfitverbindung in gelblich gefärbten Nadeln aus, die ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind und sich in Alkohol, Aether und Benzol nicht lösen. Durch Zusatz von Kochsalz kann der gelöst gebliebene Antheil der Bisulfitverbindung vollständig ausgefällt werden. — Um aus der letzteren den Farbstoff selbst zu gewinnen, lässt man am besten Natronlauge darauf einwirken. Es genügt, kurze Zeit mit verdünnter Lauge zu digeriren, um eine quantitative Umwandlung zu erzielen. — Dieses Verfahren der Isolirung des reinen Farbstoffes lässt sich statt auf die rohe Farbstoffschmelze auch auf die schon partiell gereinigten Producte bez. abgetrennten Fractionen anwenden, wie sie nach den früher beschriebenen Aufarbeitungsverfahren intermediär erhalten werden. — Die Bisulfitverbindung kann ferner auch aus dem fertigen reinen Farbstoff gewonnen werden. Sie ist das erste in krystallisirter Form erhaltene Derivat der sog. Schwefelfarbstoffe. Die Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz gab Zahlen, welche zu der Formel

$$C_{14}H_{12}N_2S_3O_4 + NaHSO_3 + 2H_2O$$

annähernd stimmen. Diese Verbindung zeigt die ungemein werthvolle Eigenschaft, auf W o l l e in saurem Bade zu färben und namentlich mit

Hilfe oxydirender Mittel, wie Chromate, Kupferoxydsalze Perchlorate echte indigoblaue Färbungen zu liefern.

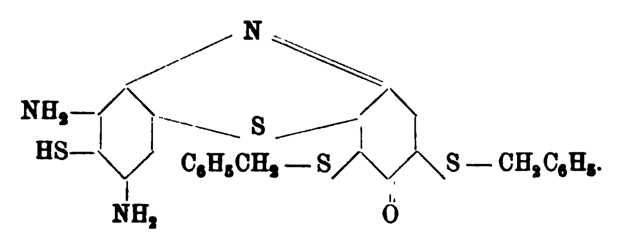
Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 136188) führt dieses Reinigungsverfahren zu keiner quantitativen Trennung. Es war daher von Wichtigkeit, eine sichere Methode ausfindig zu machen, um den reinen Farbstoff von den schwärzlich färbenden Producten vollständig zu befreien. Dies ist mit Hilfe der Beobachtung gelungen, dass die Salze der Leukoverbindung des reinen Blaus in salzfreiem Wasser löslich sind, während die Nebenproducte sich weder als solche, noch als Leukoverbindung mit Mineralsäuren verbinden. Wenn man die fertige Farbstoffschmelze so weit mit Salzsäure neutralisirt, dass kein Farbstoff mehr in Lösung ist, so werden durch den frei werdenden Schwefelwasserstoff die Farbstoffe reducirt und scheiden sich in Form der Leukobasen aus. Filtrirt man diese ab und wäscht mit Wasser vollständig aus, so lässt sich mit verdünnter Salzsäure, falls jeder Ueberschuss an Säure vermieden wird, das Chlorhydrat des reinen Leukoblaus in Lösung bringen, während die verunreinigenden Farbstoffe vollständig ungelöst bleiben. Aus der Lösung lässt sich das Chlorhydrat der Leukoverbindung mit Hilfe von sehr wenig Kochsalz oder überschüssiger Salzsäure als gelblich weisser Niederschlag ausfällen. Versetzt man die Lösung des Chlorhydrats mit überschüssiger Lauge, so löst sich die Leukoverbindung auf, und diese Lösung nimmt sofort durch Absorption von Sauerstoff eine dunkelblaue Farbe an. Leitet man Luft durch die Lösung, so scheidet sich allmählich der Farbstoff als dunkelblauer Niederschlag aus. Statt in alkalischer Lösung zu oxydiren, kann man auch die Lösung des Leukochlorhydrats mit Eisenchlorid oder Chromat oxydiren, wobei sich der Farbstoff direct als blauer Niederschlag ausscheidet. Getrocknet ist der so erhaltene Farbstoff ein dunkelblaues Pulver, das leicht Bronzeglanz annimmt. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit kornblumenblauer Farbe, beim Verdünnen der Lösung fällt er unverändert in blauen Flocken aus. Er löst sich in verdünnter Natronlauge besonders leicht bei Gegenwart von Schwefelnatrium und färbt Baumwolle direct bei Gegenwart von Lauge oder Schwefelalkalien in reinen blauen Tönen echt an. — Das lösliche Leukochlorhydrat lässt sich auf tanningebeizter Baumwolle fixiren und mit Hilfe von Oxydationsmitteln dann entwickeln. Vorzüglich eignet sich ferner die Leukoverbindung zum Färben von Wolle. — 25 k Dimethylamidooxydiphenylamin werden mit 50 k Schwefelnatrium und 12,5 k Schwefel 24 Stunden auf etwa 115° erhitzt. Man löst die Schmelze in 750 *l* Wasser und lässt so lange Salzsäure einfliessen, bis alles ausgefällt und der Rand einer auf Papier gebrachten Probe sich an der Luft nicht mehr zu blau oxydirt. Man filtrirt ab, wäscht gut aus und bestimmt, wie viel Normalsalzsäure zu einer Durchschnittsprobe bei 60° hinzugesetzt werden muss, bis die Lösung freie Säure (Methylorangereaction) enthält. Man löst alsdann den Rückstand mit der hierauf berechneten Menge Salzsäure und 10 hl Wasser bei etwa 90° und filtrirt die bräunlich gefärbte Lösung von dem

unlöslichen Theil ab. Aus der Lösung fällt man durch 1 hl Salzwasser das Chlorhydrat des Leukoblaus aus, welches am besten als Paste verwendet wird. Oder man versetzt mit 20 k Natronlauge 40° B. und leitet Luft durch die Lösung. Ist alles oxydirt, so neutralisirt man die überschüssige Lauge und filtrirt den ausgeschiedenen Farbstoff ab.

Schwefelfarbstoffe in reiner Form. Nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 137 784) hat sich gezeigt, dass eine wesentliche erhöhte Oxydationswirkung erhalten wird, wenn die geschwefelten Indophenole statt wie im Hauptpat. 132 424 (S. 210) mit Alkohol und Wasser überdies noch mit wasserstoffsuperoxydhaltigem Wasser, anderen Superoxyden, Persulfaten, ozonisirter Luft oder reiner Luft und Wasserdampf u. s. w. behandelt werden. Hierbei tritt ebenfalls starke Erwärmung auf unter gleichzeitiger Entwickelung von Acetaldehyd, und es werden Farbkörper erhalten, deren Lösung in Schwefelnatrium noch mehr nach violett hin verändert erscheint und die ungebeizte Baumwolle mit reineren blauvioletten Tönen anfärben, als die nach Pat. 132 424 erhältlichen Producte. — 23 Th. des nach Beispiel I des Pat. 132 424 erhaltenen Farbstoffes werden in wässeriger Suspension, je nach der gewünschten mehr oder weniger nach violett hin verschobenen Nüance, mit dem doppelten bis gleichem Gewicht einer 2- bis 3proc. Lösung von Wasserstoffsuperoxyd gut verrührt oder zusammengemahlen und, nachdem die gewünschte Veränderung stattgefunden hat, der Farbkörper abfiltrirt. Der in Schwefelnatrium mit röthlich blauer Farbe und in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe lösliche Farbstoff färbt auf ungebeizte Baumwolle intensiv blauviolette Nüancen. Die Färbungen sind wasch- und lichtecht.

Verfahren zur Darstellung von Substitutionsproducten der Schwefelfarbstoffe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 131 758) besteht darin, dass man diese Farbstoffe auf der Faser oder in Substanz dem Einfluss alkylirend wirkender Mittel unterwirft. — Beispiel I. 10 Th. der nach dem Verfahren des Pat. 103 861 aus p-Oxy-o^1-p^1-dinitrodiphenylamin hergestellten Rohschmelze werden in 200 Th. Wasser gelöst, dem man, um eine Oxydation des Farbstoffs möglichst zu verhindern, 1 Th. krystallisirtes Schwefelnatrium zugesetzt hat. Die filtrirte Lösung wird in der Kälte mit 3 Th. Benzylchlorid gut durchgeschüttelt. Die Benzylirung beginnt sofort und ist nach kurzer Zeit beendigt. Der Farbstoff hat sich alsdann vollständig in blauen, dem Indigo ähnlichen, in Wasser unlöslichen Theilchen abgeschieden. Man filtrirt und wäscht noch anhaftendes Benzylchlorid mit verdünntem Alkohol aus. Nach dem Trocknen stellt der Farbstoff ein dunkelblaues Pulver vom Aussehen des Indigo vor, das in Wasser, Alkalien und Schwefelalkalien unlöslich ist, sich zum geringen Theil in Alkohol, mehr in Schwefelkohlenstoff und Chloroform und vollständig in Phenol oder in einer Mischung von Phenol und Chloroform mit rein blauer Farbe löst. Wie sich aus diesen Lösungsverhältnissen der Substanz ergibt, stellt diese keine einheitliche Ver-

bindung vor. Durch fractionirtes Auslaugen zunächst mit Schwefelkohlenstoff, dann mit Chloroform und schliesslich mit einer Mischung von Chloroform und Phenol liess sie sich in eine Reihe von verschiedenen Körpern zerlegen, von denen drei in analysenreinem Zustande isolirt werden konnten. Wie die Analysen beweisen, leiten sich diese Substanzen von einer Verbindung ab, die durch Eingriff von 4 At. Schwefel in das Molecül des reducirten p-Oxy-o[1]-p[1]-dinitrodiphenylamins entstanden ist. Zwei von diesen Schwefelatomen sind in Form von alkylirbaren SH-Gruppen vorhanden. Dem einfachsten Körper dieser Reihe kommt wahrscheinlich folgende Constitutionsformel zu:



Durch Erwärmen der Lösung der in Beispiel I benutzten Rohschmelze mit der entsprechenden Menge Bromäthyl erhält man das entsprechende Aethylsubstitutionsproduct. Dieses besitzt ähnliche Eigenschaften wie das Benzylproduct, ist ebenfalls in Wasser und Alkalien unlöslich und löst sich, wie jenes, in Chloroform und concentrirter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe. — Bei Ersatz des Bromäthyls durch andere alkylirend wirkende Mittel, z. B. Dimethylsulfat, erhält man gleichfalls in ihren Eigenschaften einander nahe stehende Substitutionsproducte. — In gleicher Weise vollzieht sich der Process bei Anwendung anderer Schwefelfarbstoffe. Der z. B. nach Pat. 102 897 aus m-Kresol erhältliche Farbstoff liefert mit Benzylchlorid ein in Wasser und Alkali unlösliches braunes Substitutionsproduct, das sich in Chloroform und concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe löst. Aus dem nach Pat. 98 437 aus Dinitrophenol erhältlichen Farbstoff lässt sich mit Benzylchlorid ein blauschwarzes Product gewinnen, das sich in Chloroform mit violetter, in concentrirter Schwefelsäure mit schwarzblauer Farbe löst. Alle diese durch ihre Unlöslichkeit in Wasser und Alkalien ausgezeichneten Producte lassen sich mit Leichtigkeit auch auf der Faser herstellen, so dass man auf diesem Wege in einfacher Weise sehr lebhafte, wasch- und kochechte Färbungen erzeugen kann. — II. Die mit 10 Proc. des in Beispiel I benutzten Farbstoffs in üblicher Weise ausgefärbte Baumwolle wird nach dem Spülen in einer mit 5 Proc. Benzylchlorid und 10 Proc. Natronlauge von 40° B. beschickten Flotte bei etwa 40° umgezogen, bis die grünschwarze Färbung in ein klares Indigoblau übergegangen ist, was in der Regel nach 1 Stunde der Fall ist. Die erhaltene Färbung zeichnet sich durch besondere Klarheit der Nüance, sowie durch absolute Kochechtheit aus. — In gleicher

unlöslichen Theil ab. Aus der Lösung fällt man durch 1 hl Salzwasser das Chlorhydrat des Leukoblaus aus, welches am besten als Paste verwendet wird. Oder man versetzt mit 20 k Natronlauge 40° B. und leitet Luft durch die Lösung. Ist alles oxydirt, so neutralisirt man die überschüssige Lauge und filtrirt den ausgeschiedenen Farbstoff ab.

Schwefelfarbstoffe in reiner Form. Nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 137 784) hat sich gezeigt, dass eine wesentliche erhöhte Oxydationswirkung erhalten wird, wenn die geschwefelten Indophenole statt wie im Hauptpat. 132 424 (S. 210) mit Alkohol und Wasser überdies noch mit wasserstoffsuperoxydhaltigem Wasser, anderen Superoxyden, Persulfaten, ozonisirter Luft oder reiner Luft und Wasserdampf u. s. w. behandelt werden. Hierbei tritt ebenfalls starke Erwärmung auf unter gleichzeitiger Entwickelung von Acetaldehyd, und es werden Farbkörper erhalten, deren Lösung in Schwefelnatrium noch mehr nach violett hin verändert erscheint und die ungebeizte Baumwolle mit reineren blauvioletten Tönen anfärben, als die nach Pat. 132 424 erhältlichen Producte. — 23 Th. des nach Beispiel I des Pat. 132 424 erhaltenen Farbstoffes werden in wässeriger Suspension, je nach der gewünschten mehr oder weniger nach violett hin verschobenen Nüance, mit dem doppelten bis gleichem Gewicht einer 2- bis 3proc. Lösung von Wasserstoffsuperoxyd gut verrührt oder zusammengemahlen und, nachdem die gewünschte Veränderung stattgefunden hat, der Farbkörper abfiltrirt. Der in Schwefelnatrium mit röthlich blauer Farbe und in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe lösliche Farbstoff färbt auf ungebeizte Baumwolle intensiv blauviolette Nüancen. Die Färbungen sind wasch- und lichtecht.

Verfahren zur Darstellung von Substitutionsproducten der Schwefelfarbstoffe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 131 758) besteht darin, dass man diese Farbstoffe auf der Faser oder in Substanz dem Einfluss alkylirend wirkender Mittel unterwirft. — Beispiel I. 10 Th. der nach dem Verfahren des Pat. 103 861 aus p-Oxy-o^1-p^1-dinitrodiphenylamin hergestellten Rohschmelze werden in 200 Th. Wasser gelöst, dem man, um eine Oxydation des Farbstoffs möglichst zu verhindern, 1 Th. krystallisirtes Schwefelnatrium zugesetzt hat. Die filtrirte Lösung wird in der Kälte mit 3 Th. Benzylchlorid gut durchgeschüttelt. Die Benzylirung beginnt sofort und ist nach kurzer Zeit beendigt. Der Farbstoff hat sich alsdann vollständig in blauen, dem Indigo ähnlichen, in Wasser unlöslichen Theilchen abgeschieden. Man filtrirt und wäscht noch anhaftendes Benzylchlorid mit verdünntem Alkohol aus. Nach dem Trocknen stellt der Farbstoff ein dunkelblaues Pulver vom Aussehen des Indigo vor, das in Wasser, Alkalien und Schwefelalkalien unlöslich ist, sich zum geringen Theil in Alkohol, mehr in Schwefelkohlenstoff und Chloroform und vollständig in Phenol oder in einer Mischung von Phenol und Chloroform mit rein blauer Farbe löst. Wie sich aus diesen Lösungsverhältnissen der Substanz ergibt, stellt diese keine einheitliche Ver-

bindung vor. Durch fractionirtes Auslaugen zunächst mit Schwefelkohlenstoff, dann mit Chloroform und schliesslich mit einer Mischung von Chloroform und Phenol liess sie sich in eine Reihe von verschiedenen Körpern zerlegen, von denen drei in analysenreinem Zustande isolirt werden konnten. Wie die Analysen beweisen, leiten sich diese Substanzen von einer Verbindung ab, die durch Eingriff von 4 At. Schwefel in das Molecül des reducirten p-Oxy-o[1]-p[1]-dinitrodiphenylamins entstanden ist. Zwei von diesen Schwefelatomen sind in Form von alkylirbaren SH-Gruppen vorhanden. Dem einfachsten Körper dieser Reihe kommt wahrscheinlich folgende Constitutionsformel zu:

N

NH_2— S

HS— $C_6H_5CH_2$ — S S — $CH_2C_6H_5$.

NH_2 O

Durch Erwärmen der Lösung der in Beispiel I benutzten Rohschmelze mit der entsprechenden Menge Bromäthyl erhält man das entsprechende Aethylsubstitutionsproduct. Dieses besitzt ähnliche Eigenschaften wie das Benzylproduct, ist ebenfalls in Wasser und Alkalien unlöslich und löst sich, wie jenes, in Chloroform und concentrirter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe. — Bei Ersatz des Bromäthyls durch andere alkylirend wirkende Mittel, z. B. Dimethylsulfat, erhält man gleichfalls in ihren Eigenschaften einander nahe stehende Substitutionsproducte. — In gleicher Weise vollzieht sich der Process bei Anwendung anderer Schwefelfarbstoffe. Der z. B. nach Pat. 102 897 aus m-Kresol erhältliche Farbstoff liefert mit Benzylchlorid ein in Wasser und Alkali unlösliches braunes Substitutionsproduct, das sich in Chloroform und concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe löst. Aus dem nach Pat. 98 437 aus Dinitrophenol erhältlichen Farbstoff lässt sich mit Benzylchlorid ein blauschwarzes Product gewinnen, das sich in Chloroform mit violetter, in concentrirter Schwefelsäure mit schwarzblauer Farbe löst. Alle diese durch ihre Unlöslichkeit in Wasser und Alkalien ausgezeichneten Producte lassen sich mit Leichtigkeit auch auf der Faser herstellen, so dass man auf diesem Wege in einfacher Weise sehr lebhafte, wasch- und kochechte Färbungen erzeugen kann. — II. Die mit 10 Proc. des in Beispiel I benutzten Farbstoffs in üblicher Weise ausgefärbte Baumwolle wird nach dem Spülen in einer mit 5 Proc. Benzylchlorid und 10 Proc. Natronlauge von 40° B. beschickten Flotte bei etwa 40° umgezogen, bis die grünschwarze Färbung in ein klares Indigoblau übergegangen ist, was in der Regel nach 1 Stunde der Fall ist. Die erhaltene Färbung zeichnet sich durch besondere Klarheit der Nüance, sowie durch absolute Kochechtheit aus. — In gleicher

Weise verfährt man bei Anwendung anderer Alkylirungsmittel. Bromäthyl oder Dimethylsulfat z. B. liefern ähnliche blaue Töne, die etwas geringere Klarheit und mehr Rothstich aufweisen als die Färbung des Beispiels II. — Auch bei den mit anderen Schwefelfarbstoffen erzielten Färbungen liefert das Verfahren bemerkenswerthe Resultate. So geht z. B. der Farbstoff des Pat. 101 577 (Verde Italiano) mit Benzylchlorid auf der Faser behandelt, aus einem Grün in ein Grünblau, der Farbstoff aus Kresol (Pat. 102 897) aus einem Olivebraun in ein rothstichiges Braun, der Farbstoff aus Dinitrophenol (Pat. 98 437) aus einem Tiefschwarz in ein blaustichiges Schwarz, der Farbstoff aus p-Amidoacetanilid (Pat. 82 748) aus Gelbbraun in ein lebhaftes Braunorange über.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 134 176) behandelt man die Schwefelfarbstoffe in Substanz oder auf der Faser mit den durch Vereinigung der gebräuchlichen Alkylirungsmittel mit tertiären Aminen erhältlichen Ammoniumverbindungen. Die mit 10 Proc. des Farbstoffs aus p-Oxy-o^1.p^1-dinitrodiphenylamin (Pat. 103 861) in üblicher Weise ausgefärbte Baumwolle wird nach dem Spülen eine Stunde lang in einer mit 5 Proc. Phenyldimethylbenzylammoniumchlorid (vgl. Ber. deutsch. 10, 2079) und 10 Proc. Natronlauge von 40° Bé. beschickten und auf 80° gehaltenen Flotte umgezogen. Das grünstichige Schwarz ist alsdann in das klare, dem benzylirten Farbstoff eigenthümliche Indigoblau übergegangen. — 10 Th. des nach Pat. 98 437 aus Dinitrophenol erhältlichen Farbstoffs werden in 200 Th. Wasser gelöst. Nach Zusatz einer Lösung von 6 Th. Dimethylbenzylphenylammoniumchlorid erwärmt man auf dem Wasserbade, bis die sehr schnell erfolgende Ausscheidung des Farbstoffs vollendet ist. Das mit ausgeschiedene Dimethylanilin wird durch verdünnte Säuren oder verdünnten Alkohol entfernt. Das hinterbleibende Product ist mit dem nach dem Verfahren des Hauptpatentes mit Hilfe von Benzylchlorid dargestellten identisch.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 134 177) verwendet man an Stelle eines Alkylirungsmittels Halogenacetami. Die mit 10 Proc. des des aus o^1.p^1-Dinitro-p-oxydiphenylamin erhältlichen Schwefelfarbstoffs in üblicher Weise ausgefärbte Baumwolle wird nach dem Spülen in einer mit 3 Proc. Chloracetamid beschickten, etwa 90° heissen Flotte ungefähr $^1/_4$ Stunde umgezogen. Hierauf setzt man der Flotte 2 Proc. krystallisirtes Schwefelnatrium zu und hantirt noch etwa $^1/_4$ Stunde bei der angegebenen Temperatur. Das stumpfe Grünschwarz ist alsdann in ein leuchtendes rothstichiges Blau von vorzüglicher Koch- und Lichtechtheit übergegangen.

Nach dem ferneren D. R. P. Nr. 134 962 werden statt der Leukoverbindungen die auf der Faser erzeugten Oxydationsproducte der Schwefelfarbstoffe der Einwirkung von Alkylirungsmitteln unterworfen. 10 k Baumwolle, die mit 10 Proc. des aus o.p-Dinitro-p^1-oxydiphenylamin nach dem Verfahren des Pat. 103 861 erhaltenen Farbstoffs angefärbt und in üblicher Weise mit 3 Proc. Kaliumbichromat nachchromirt

ist, wird nach dem Verfahren des Pat. 134 176 und in einer mit 4 Proc. Phenylbenzyldimethylammoniumchlorid und 5 Proc. Natronlauge von 40° B. beschickten Flotte 1 Stunde bei etwa 80° nachbehandelt. Es entsteht ein Blau, das rothstichiger ist als das Blau, das nach dem Verfahren des Pat. 134 176 durch Nachbehandeln der nicht nachchromirten Färbung erhalten ist. — Eine ähnliche Nüance erhält man, wenn man an Stelle der chromirten Färbung die gedämpfte Färbung benutzt und nach dem Verfahren des Hauptpatentes mit Dimethylsulfat alkylirt. — Ersetzt man in obigem Beispiel die dort benutzte Färbung durch eine nachchromirte Färbung von Vidalschwarz, so erhält man ein ziemlich stumpfes, grünstichiges Blau.

Darstellung von Schwefelfarbstoffen. Nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 128 118) lässt sich das auf $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalin angewendete Verfahren des Pat. 125 667 (Verschmelzen von $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalin mit Alkalipolysulfiden unter Zusatz von Zinkverbindungen) auch auf andere Umwandlungsproducte des $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalins übertragen, als sie im Pat. 127 090 genannt sind. So haben sich zunächst die Reductionsproducte des $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalins als dieser Reaction zugänglich gezeigt. Als solche sind z. B. die mit Schwefelnatrium oder Schwefelnatrium und Schwefel in wässeriger Lösung erhältlichen bekannten Reductionsproducte zu nennen, Körper, die sich wohl intermediär auch in den ersten Phasen des Schmelzprocesses des Pat. 125 667 bilden; ferner die Körper der Pat. 84 989, 92 471, 76 922, 117 188, 117 189, welche jedoch farbschwächere Producte liefern als die directe $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalinschmelze oder die mit den Schwefelnatriumreductionsproducten ohne die weitere Nachbehandlung ausgeführten Schmelzen. Ferner haben sich dieser Reaction zugänglich gezeigt auch die aus dem $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalin erhältlichen Umlagerungs- bez. durch Umlagerung und Reduction entstehenden Producte, wie z. B. das Umlagerungsproduct nach Pat. 90 414 mittels rauchender Säure und dessen mittels schwefligsaurer Salze gebildetes, den Charakter einer Sulfosäure besitzendes Reductionsproduct, ferner der Körper, den man durch Einwirkung von schwefelsesquioxydhaltiger Schwefelsäure auf $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalin erhält, sowie die Umwandlungsproducte, welche man nach Pat. 114 264 mittels Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff erhalten kann. — Beispiel I. 400 Th. $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalin werden in eine Lösung von 1000 Th. krystallisirtem Schwefelnatrium in 1000 Th. Wasser bei etwa 50° unter Rühren eingetragen; man erhöht die Temperatur allmählich auf 80 bis 90° und trägt ein geschmolzenes Gemisch von 2500 Th. Schwefelnatrium, 1200 Th. Schwefel und 300 Th. Chlorzink ein. Man kocht sodann unter Rühren ein, geht mit der Temperatur allmählich bis auf 150 bis 160°, hält dabei einige Stunden, geht dann auf etwa 220°, wobei das Gefäss geschlossen wird, und hält bei dieser Temperatur ebenfalls einige Stunden. Die gepulverte Schmelze kann direct zum Färben benutzt werden; sie gleicht in ihren Eigenschaften durchaus der durch

directes Eintragen des $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalins in das Schwefelalkali-Schwefel-Chlorzinkgemisch nach dem Verfahren des Pat. 125 667 erhaltenen. In heissem Wasser ist sie nur theilweise löslich, was jedoch beim Färben nicht hindert, da der Farbstoff während des Färbens durch die Einwirkung des Schwefelnatriums allmählich genügend in Lösung geht. Die Lösung ist grünschwarz. Die mit Säure ausgefällte Farbsäure ist unlöslich in Soda, löslich mit violettbrauner Farbe in Schwefelnatrium. Die Schmelze färbt auf Baumwolle ein bräunliches Schwarz. Verschmilzt man die nach den Angaben der Pat. 117 188 und 117 189 erhaltenen Körper, so erhält man im Wesentlichen dasselbe Product (nur etwas farbschwächer); charakteristische Unterschiede sind nicht vorhanden. — II. 400 Th. des nach dem Verfahren des Pat. 84 989 durch Fällen mit Essigsäure erhaltenen sodalöslichen Körpers werden in eine Mischung von 3200 Th. krystallisirtem Schwefelnatrium, 1200 Th. Schwefel und 300 Th. Chlorzink bei etwa 80° eingetragen. Unter Umrühren geht man allmählich auf 150 bis 160°, hält bei dieser Temperatur einige Stunden und erhitzt dann auf etwa 220° etwa 2 Stunden unter Luftabschluss. Die Schmelze löst sich zum Theil mit grünschwarzer Farbe in Wasser und gleicht auch in ihrem sonstigen Verhalten der nach Beispiel I hergestellten Schmelze. Baumwolle wird braunschwarz mit röthlichem Stich gefärbt. — III. 400 Th. des nach dem Verfahren des Pat. 84 989 gewonnenen, in Soda unlöslichen Productes werden in der bei II beschriebenen Weise verschmolzen. Auf Baumwolle färbt die Lösung der Schmelze ein Schwarz mit bräunlichem Stich. — IV. Die 400 Th. $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalin entsprechende Menge Paste, welche nach dem Verfahren des Pat. 76 922 durch Behandlung von z. B. 1090 Th. $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalin, gelöst in 10 000 Th. Schwefelsäure, mit 2000 Th. Zinkstaub beim Erhitzen und nachherigen Eintragen der Schmelze in Wasser und Neutralisiren erhalten wird, und welche nicht identisch mit dem aus $\alpha_1 \alpha_3$-Dinitronaphtalin erhältlichen Zwischenproduct ist, trägt man unter Umrühren in das geschmolzene Gemisch von 3200 Th. Schwefelnatrium, 1200 Th. Schwefel und 300 Th. Chlorzink bei 80 bis 100° ein und erhitzt auf 150 bis 160° bez. 180 bis 200°, wie in Beispiel II beschrieben ist. Die Schmelze löst sich in Wasser nur zum Theil mit olivbrauner Farbe. Auf Baumwolle färbt die Schmelze ein bläuliches, aber nicht sehr farbstarkes Schwarz. — V. 400 Th. nach Pat. 90 414 aus $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalin und rauchender Schwefelsäure erhältliches und nach Graebe als durch Umlagerung entstandenes Nitronitrosonaphtol werden mit 3200 Th. Schwefelnatrium, 1200 Th. Schwefel und 300 Th. Chlorzink wie in Beispiel II verschmolzen. Das so gewonnene Product färbt Wolle schwarz mit bläulichem Stich. Aehnlich verhält sich die Schmelze, welche man aus dem mittels Natriumsulfits oder Natriumbisulfits durch Kochen und Eindampfen zur Trockne entstehenden löslichen Umwandlungsproduct des Nitronitrosonaphtols erhält, nur dass die Färbung auf Baumwolle wesentlich schwächer und brauner ist. Dieses Umwandlungsproduct stellt man z. B. in der Weise her, dass

man 100 Th. Nitronitrosonaphtol mit 300 Th. krystallisirtem neutralem Natriumsulfit und 600 Th. Wasser am Rückflusskühler einige Stunden kocht und eindampft. Der Rückstand ist mit brauner Farbe leicht löslich in Wasser.

Farbstoffe, welche Baumwolle direct anfärben, erhält die Chemische Fabrik von Heyden (D. R. P. Nr. 129283), wenn sie auf die Nitro-, Amido- und Sulfoderivate des Nitro-m-kresols ($OH:CH_3:NO_2 = 1:3:6$) Schwefel und Schwefelalkalien oder dem Schwefel und Schwefelalkali ähnlich wirkende Producte bei höherer Temperatur einwirken lässt. — Beispiel I. 20 k Trinitro-m-kresol werden, nachdem eine Lösung von 100 k krystallisirtem Schwefelnatrium in etwa 50 *l* Wasser auf 100° angewärmt ist, allmählich in kleinen Portionen eingetragen. Wenn die sehr lebhafte Reaction vorüber ist und die Schmelze zähflüssiger zu werden beginnt, gibt man 20 k Schwefel hinzu und steigert alsdann unter gutem Umrühren die Temperatur zunächst auf 160° und dann über 200°. Die Masse kann direct zum Färben verwendet werden und liefert auf Baumwolle graubraune bis olive Färbungen, welche durch Nachbehandeln mit Chromkali oder Kupfervitriol wenig verändert werden. — II. 63 k Aetznatron und 45 k Schwefel werden in ungefähr 60 *l* heissem Wasser gelöst und in die auf 120° erhitzte Lösung allmählich unter stetigem Umrühren 42 k mononitro-m-kresolsulfosaures Kali eingetragen. Nach Beendigung der wenig lebhaften Reaction wird die Temperatur zunächst bis zum Festwerden der Schmelzmasse auf 160° gesteigert und endlich noch mehrere Stunden auf 230° erhitzt. Die Masse kann direct zum Färben von Baumwolle verwendet werden, welche sie tief braun anfärbt. — Ganz ähnliche Nüancen erhält man bei Anwendung von Dinitroamido-m-kresol und von Dinitro-m-kresolsulfosäure.

Farbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle intensiv anzufärben vermögen, erhält die Chemische Fabrik von Heyden (D. R. P. Nr. 129 684) dadurch, dass sie die Condensationsproducte aus Dinitrochlorbenzol und den Amido-, Nitro- und Sulfosäurederivaten der Amido-o-oxybenzoësäuren mit Schwefel und Schwefelnatrium oder ähnlich wirkenden Substanzen verschmilzt, und zwar liefert das Condensationsproduct von 1.3-Dinitro-4-chlorbenzol mit

p-Amido-o-sulfosalicylsäure
($OH:COOH:SO_3H:NH_2 = 1:2:6:4$)
blaue Färbungen,

o-Amido-p-sulfosalicylsäure
($OH:COOH:SO_3H:NH_2 = 1:2:4:6$)
grüne Färbungen,

1 Mol. Diamidosalicylsäure
($OH:COOH:NH_2:NH_2 = 1:2:4:6$)
schwarze Färbungen,

$^1/_2$ Mol. Diamidosalicylsäure
($OH:COOH:NH_2:NH_2 = 1:2:4:6$)
schwarze Färbungen,

p-Nitro-o-amidosalicylsäure
(OH:COOH:NO_2:NH_2 = 1:2:4:6)
violettbraune Färbungen,
o-Nitro-p-amidosalicylsäure
(OH:COOH:NO_2:NH_2 = 1:2:6:4)
braunrothe Färbungen.

Die aus Dinitrochlorbenzol und den Amido-, Nitro- und Sulfoderivaten der Amido-o-oxybenzoësäure erhaltenen Zwischenproducte können auch direct als Beizenfarbstoffe auf vorchromirte Wolle gefärbt werden. Diese Zwischenproducte haben keinen charakteristischen Schmelzpunkt. — Zur Darstellung von Dinitrophenylamidosulfosalicylsäure wird eine Lösung des Natriumsalzes von 233 k p-Amido-o-sulfosalicylsäure mit einer alkoholischen Lösung von 202 k 1.3-Dinitro-4-chlorbenzol bei Gegenwart von 136 k krystallisirtem Natriumacetat längere Zeit zum Kochen erhitzt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Natriumsalz des Condensationsproductes in Form von gelben Nadeln ab. — 25 k dinitrophenylamidosulfosalicylsaures Natron werden mit 40 k Schwefel und 100 k Schwefelnatrium (32proc.) und etwas Wasser allmählich bis auf 140° erhitzt. Sobald die Masse fest zu werden beginnt, steigert man die Temperatur auf 160° oder höher, bis die Masse trocken geworden ist. Die zerschlagene Masse kann direct zum Färben von Baumwolle verwendet werden. Stärke und Farbenton lassen sich durch Anwendung anderer Mengenverhältnisse, Temperaturen und Schmelzdauer abändern.

Schwefelhaltiger Baumwollfarbstoff von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 128087). Das Dinitrooxydiphenylamin, welches durch Condensation von 1.3-Dinitro-4-chlorbenzol mit p-Amidophenol entsteht, geht durch partielle Reduction in ein Nitroamidooxydiphenylamin über. Dieses krystallisirt aus verdünntem Alkohol in braunrothen Nadeln, die etwa bei 204 bis 205° schmelzen, in Wasser ziemlich schwer, in verdünnter Salzsäure hingegen leicht löslich sind. Condensirt man nun dieses Product mit 2 Mol. 1.3-Dinitro-4-chlorbenzol und verschmilzt das Reactionsproduct mit Schwefel und Schwefelnatrium, so erhält man einen sehr werthvollen Farbstoff, welcher ungebeizte Baumwolle in blauen Nüancen anfärbt. Zur Darstellung des Condensationsproductes werden 24,5 k Nitroamido-p-oxydiphenylamin in alkoholischer Lösung mit 40 k 1.3-Dinitro-4-chlorbenzol am Wasserbade unter Zusatz eines alkalisch wirkenden Salzes kurze Zeit erhitzt. Das Condensationsproduct scheidet sich als rothe, krystallinische Masse ab, durch Umkrystallisiren aus Aceton erhält man es in Form von rothen Nadeln, die etwa bei 180 bis 182° schmelzen. — Man trägt 8 k des so dargestellten Condensationsproductes bei etwa 100° in das Gemisch von 40 k Schwefelnatrium, 14 k Schwefel und etwas Wasser ein, erhöht die Temperatur dann langsam auf 140° und hält hierbei 2 bis 3 Stunden. Nach dem Erkalten wird die Schmelze gepulvert und kann direct zum Färben verwendet werden; sie erzeugt auf ungebeizter Baumwolle klare, stahlblaue Nüancen. Der Farbstoff löst sich in Wasser mit schöner, blaugrüner Farbe auf, die

durch Alkalien nicht verändert wird, Säuren bewirken einen gelbgrünen Niederschlag.

Das Verfahren zur Darstellung eines schwarzen, substantiven Baumwollfarbstoffs von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 129 885) besteht darin, dass man die Dinitrodiphenylaminoxycarbonsäure

$$\overset{1}{NO_2}:\overset{3}{NO_2}—C_6H_3—\overset{4}{NH}—C_6H_3—\overset{2}{COOH}:\overset{1}{OH}$$

mit Schwefelnatrium und Schwefel verschmilzt. — In einem Kessel, der in einem Oelbade steht, werden 80 k krystallisirtes Schwefelnatrium mit etwas heissem Wasser zum Zerfliessen gebracht. Man trägt dann 30 k Schwefel und 30 k Natriumsalz der 1.3-Dinitro-4-phenylaminsalicylsäure ein und erhitzt langsam auf 150°. Bei dieser Temperatur bildet sich der Farbstoff und man hält die Schmelze so lange bei dieser Temperatur, bis sie trocken wird. Die zerkleinerte Schmelze kann direct zum Färben verwendet werden; sie erzeugt auf ungebeizter Baumwolle ein tiefes, echtes Schwarz. Der neue Farbstoff zieht langsam auf die Faser, wodurch die Färbungen gleichmässig ausfallen, sie zeigen eine für diese Farbstoffklasse gute Reibechtheit und halten eine Nachbehandlung mit 4proc. Bichromat und Essigsäure aus, ohne an Intensität zu verlieren. Die Farbe einer 1proc. Lösung des Farbstoffs ist grün, sie wird durch Zusatz von Natronlauge nicht verändert.

Schwarze Baumwollfarbstoffe. Nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 133 940) wurde gefunden, dass einzelne Derivate der Säure, welche weitere Substituenten in der Orthostellung zur Imid- oder Hydroxylgruppe enthalten, in der Schwefelschmelze sehr werthvolle substantive Farbstoffe geben, die Baumwolle im salzhaltigen alkalischen Bade in sehr echten tiefen grün- bis blauschwarzen Nüancen anfärben. Derartige Diphenylamincarbonsäurederivate können in technischer Weise durch Condensation molecularer Mengen Dinitrochlorbenzol ($Cl:NO_2:NO_2 = 1:2:4$) mit den Alkalisalzen der Amido-o- oder Amido-m-kresotinsäure ($CH_3:OH:COOH = 1:2:3$ bez. $1:3:4$) in Gegenwart alkalisch wirkender Salze erhalten werden. Das dinitrophenylamin-o-kresotinsaure Natrium stellt ein gelbbraun gefärbtes krystallinisches Pulver dar, das in warmem Wasser leicht mit rothbrauner Farbe, in Alkohol dagegen schwer löslich ist. Aus der wässerigen Lösung des Natriumsalzes wird durch verdünnte Säuren die freie Säure in krystallinischer Form gefällt; sie ist in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol schwer löslich. Ganz ähnliche Eigenschaften besitzt das m-Kresotinsäurederivat, nur ist die Farbe des Natriumsalzes ziegelroth und die der Säure rothgelb. Zur Darstellung der Farbstoffe braucht man nur in dem Beispiele des Pat. 129 885 die dort verwendete Dinitrophenylaminsalicylsäure durch die äquivalente Menge der entsprechenden Dinitrophenylaminkresotinsäuren zu ersetzen, weitere Aenderungen sind nicht erforderlich.

Verfahren zur Reinigung der durch Verschmelzen organischer Verbindungen mit Schwefel und Schwefelnatrium erhaltenen Farbstoffe, wie z. B. Vidalschwarz D, Sulfanilinschwarz B, Sulfanilinschwarz G, Immedialschwarz G, Immedialschwarz V extra, Katigenschwarz SW, Schwefelschwarz T, Eclipseschwarz, von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 131 757) besteht darin, dass man aus den wässerigen, schwefelnatriumhaltigen Lösungen dieser Farbstoffe die Farbstoffsäure in Form eines Erdalkalisalzes ausfällt und dieses nach dem Auswaschen mit Schwefelnatriumlösung und Wasser durch Behandeln mit Säure und Alkalien in das wasserlösliche Alkalisalz der Farbstoffe überführt. — 300 k Sulfanilinschwarz B werden in einem mit Rührwerk, Steigrohr und Füllöffnung versehenen geschlossenen Gefässe in 40 hl Wasser unter Zuhilfenahme von 50 k $Na_2S + 9$ aq kochend gelöst. Zur klaren Lösung lässt man nun eine concentrirte wässerige Chlorcalciumlösung bis zur vollständigen Fällung des Farbstoffs einlaufen. Man drückt nun mittels Dampf den Inhalt des Gefässes durch eine Filterpresse, die mit Auswaschvorrichtung versehen ist, und wäscht den Inhalt der Presse mit etwas Schwefelnatriumlösung und hierauf vollständig mit Wasser aus. Die so erhaltenen Filterpresskuchen werden nun in einem Holzgefäss mit heissem Wasser angerührt, mit Salzsäure bis zur Reaction auf Congopapier versetzt, aufgekocht, filtrirt, gewaschen, gepresst, getrocknet und mit etwas calcinirter Soda vermahlen. Das so erhaltene Pulver kann direct zum Färben verwendet werden.

Schwarzer Schwefelfarbstoff nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 134 704) gibt o.p-Dinitro-p_1-amidodiphenylamin, welches zweckmässig durch Condensation von 1-Chlor-2.4-dinitrobenzol mit p-Phenylendiamin in wässeriger Suspension in Gegenwart alkalisch wirkender Salze dargestellt wird, beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelnatrium unter den für die Darstellung der Schwefelfarbstoffe üblichen Bedingungen entgegen den Angaben im Pat. 105 632 keinen brauchbaren Farbstoff. Die erhaltene Schmelze ist nur zum Theil wasserlöslich und färbt Baumwolle nur in schwachen, grauen Nüancen an. Wird hingegen die Schmelze unter Mitwirkung von Natronlauge vorgenommen, so erhält man ein vollständig lösliches Product, das Baumwolle in satten, tiefschwarzen Nüancen anfärbt, die auch allen Anforderungen an Echtheit vollauf genügen. — 30 k des Dinitroamidodiphenylamins werden mit 1 hl Wasser und 30 k Natronlauge von 40° B. verrührt und bei etwa 35° in eine Lösung von 80 k krystallisirtem Schwefelnatrium und 30 k Schwefel in 1 hl Wasser eingetragen. Unter allmählicher Steigerung der Temperatur dickt man nun die Schmelze bis zu einem dünnen Brei ein und bringt sie alsdann in einen auf 150° geheizten Backofen; nach 4 bis 5 Stunden ist sie trocken geworden und kann nach dem Pulverisiren direct zum Färben verwendet werden. Sie färbt Baumwolle im alkalischen kochsalzhaltigen Bade tiefschwarz. — Der Farbstoff löst sich in Wasser ohne Rückstand mit tiefgrüner Farbe, die durch Zusatz von Natronlauge nicht verändert wird.

Zur Ueberführung von Indophenolen in schwefelhaltige Baumwollfarbstoffe sind nach Angabe der Gesellschaft für chemische Industrie (D. R. P. Nr. 132 212) alle Indophenole verwendbar, welche sich von p-Amidophenol und dessen Substitutionsproducten (p-Amido-o-kresol, p-Amidosalicylsäure, p-Amido-o-kresotinsäure) einerseits und andererseits von aromatischen Amido-, Amidophenol- und Phenolderivaten mit unbesetzter Parastellung ableiten. Nicht geeignet sind dagegen alle Indophenolderivate, welche nicht wenigstens einen der Benzolreihe angehörigen Phenolrest enthalten. Am geeignetsten haben sich die von p-Amidophenol sich ableitenden Indophenole erwiesen, welche beim Zusammenoxydiren des letzteren mit m-Toluylendiamin, m-Phenylendiamin, Phenol, techn. Kresol, α-Naphtol, Salicylsäure, α-Oxynaphtoësäure, 1.2-, 1.6- oder 1.7-Naphtylaminsulfosäure (Clève), m-Amidophenol oder Diäthyl-m-amidophenol nach den bekannten Methoden entstehen. Die Indophenole aus substituirtem p-Amidophenol (p-Amido-o-kresol, p-Amidosalicylsäure oder p-Amido-o-kresotinsäure) liefern analoge geschwefelte Indophenolderivate wie das p-Amidophenol; diese Indophenole bieten jedoch weder hinsichtlich des Preises noch der Eigenschaften irgend welche Vortheile. Beispiel I. 14,6 Th. salzsaures p-Amidophenol werden unter Zusatz von 26 Th. Natronlauge (30proc.) in etwa 1 *l* Wasser gelöst und mit der Lösung von 14,4 Th. α-Naphtol in 13 Th. Natronlauge und 1 *l* Wasser vermischt. Man lässt hierauf unter Eiskühlung langsam eine Lösung von unterchlorigsaurem Natrium zufliessen, und zwar so viel, als einem Gewicht von 3,2 Th. Sauerstoff entspricht. Durch weiteren langsamen Zusatz von Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction wird der Farbstoff gefällt; man filtrirt, wäscht, presst ab und verschmilzt im Oelbade mit 80 Th. kryst. Schwefelnatrium und 20 Th. Schwefel. Man hält die Temperatur anfänglich auf 140°, bis die Masse fest wird, was 2 bis 3 Stunden dauert, dann steigert man die Temperatur noch kurze Zeit auf 160°. Der Farbstoff löst sich mit blaugrüner Farbe, welche bei Berührung mit der Luft indigoblau wird, und färbt ungebeizte Baumwolle blauschwarz. — Man kann entweder die Schmelze direct verwenden oder den Farbstoff durch Ausfällen mit Essigsäure und Ueberführen in das Natronsalz reinigen. Die hier angeführten Mengenverhältnisse von Schwefelnatrium und Schwefel, die Temperatur und die Dauer der Reaction können innerhalb weiter Grenzen abgeändert werden. — II. Man ersetzt im Beispiel I das α-Naphtol durch 10,8 Th. m-Phenylendiamin, das in etwa 1 *l* Wasser gelöst wird. Verschmolzen wird wie im Beispiel I. Der Farbstoff färbt die ungebeizte Faser schön tiefschwarz, in Wasser löst er sich mit blauer Farbe. — III. Bei Ersatz des α-Naphtols in Beispiel I durch 19 Th. α-Oxynaphtoësäure erhält man einen Farbstoff, der sich mit grüner Farbe löst und die Faser ebenfalls blauschwarz anfärbt. — Alle so erhaltenen Farbstoffe stellen amorphe dunkle Pulver dar, welche sich in Wasser leicht mit grüner, blaugrüner, schwarzgrüner bis blauschwarzer Farbe lösen. Die Färbungen auf ungebeizter Baumwolle variiren von

blaugrün bis blauschwarz, schwarzgrün und tiefschwarz, je nach der Natur des verwendeten Indophenols. Auch zeigen sich je nach der Intensität der Schwefelung bei einem und demselben Indophenol Nüancendifferenzen von röthlichem bis zu grünlichem Schwarz. Durch Oxydation der Färbungen auf der Faser werden die Färbungen im Allgemeinen nach blau hin nüancirt.

Verfahren zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen in reiner Form der Gesellschaft für chemische Industrie (D. R. P. Nr. 132 424) besteht darin, dass p-Oxydialphylaminderivate in alkoholischer Lösung mit Alkalipolysulfiden bez. Schwefelnatrium und Schwefel unter Druck erhitzt und die hierbei krystallinisch ausgeschiedenen Farbkörper isolirt werden. — Beispiel I. 10 Th. p-Oxy-p^1-nitro-o^1-amidodiphenylamin (Schmelzpunkt 196 bis 197°) oder p-Oxy-$o^1.p^1$-dinitrodiphenylamin (Schmelzpunkt 187 bis 188°) oder die braunen geschwefelten Reductionsproducte, welche beim Erwärmen alkoholischer Lösungen des p-Oxy-$o^1.p^1$-dinitrodiphenylamins mit Alkalipolysulfiden entstehen, werden mit 50 bis 60 Th. Alkohol und 18 Th. Natriumtetrasulfid (also bei möglichstem Ausschluss des Wassers) in einem eisernen oder emaillirten Autoclaven während 3 bis 4 Stunden auf 135 bis 145° erhitzt. (Die Farbstoffbildung beginnt schon bei 110°.) Während das Natriumtetrasulfid nach dem gewöhnlichen Schmelzverfahren explosionsartig auf p-Oxy-$o^1.p^1$-dinitrodiphenylamin wirkt, verläuft bei vorliegendem Verfahren die Reaction ganz ruhig, so dass der Druck im Autoclaven allmählich steigt, um am Schluss etwa 8 bis 10 Atm. zu erreichen. Nach dem Erkalten werden die krystallinisch abgeschiedenen Farbkörper durch Absaugen von der braun- bis schmutziggrünen Mutterlauge befreit, event. bis zu klarem Ablauf mit Sprit und dann noch zur Entfernung von beigemengten schwefligsauren Salzen, welche bei der Reaction entstanden, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Beim Abnutschen der Farbkörper tritt, wohl in Folge eines gleichzeitig verlaufenden Oxydationsprocesses, Selbsterwärmung der Waare ein. Der Farbstoff bildet ein kupferglänzendes, dunkelblaues Pulver und löst sich mit violettblauer Farbe in Schwefelnatrium, er kann durch Eindicken solcher Lösungen in die Form der wasserlöslichen Alkalisalze übergeführt werden. Er färbt ungebeizte Baumwolle aus kochsalzhaltigem Bade schon in 2proc. Färbung tief dunkelviolettblau, die Farbe ändert sich durch Oxydation auf der Faser erheblich nach blauviolett; in 5proc. Färbung liefert er schwarzblauviolette Töne, welche mit Braun und Grün nüancirt ein tiefes Schwarz liefern. — Aus dem erwähnten alkoholischen Filtrat wird der Alkohol abdestillirt. Das erhaltene Product stellt ein in schwefelnatriumhaltigem Wasser mit braun- bis grünschwarzer Farbe lösliches Pulver dar, welches aus dieser Lösung ungebeizte Baumwolle in braun- bis grünschwarzen, in Mischung mit dem blauen Product in tiefschwarzen Tönen anfärbt. — II. 10 Th. p-Oxy-$o^1.p^1$-dinitrodiphenylamin, in 70 Th. Sprit gelöst, oder die diesem Gehalt entsprechende alkoholische Lösung, wie sie bei der Condensation des p-Amidophenols

mit o.p-Dinitrochlorbenzol bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat direct erhalten wird, werden mit 18 Th. Natriumtetrasulfid während 5 Stunden im emaillirten Autoclaven auf 160 bis 170° erhitzt und der krystallinisch ausgeschiedene Farbstoff nach vorigem Beispiel isolirt. Der sonst in allen Lösungsmitteln unlösliche Farbkörper löst sich in Schwefelnatrium mit grünblauer Farbe und färbt auf ungebeizter Baumwolle aus salzhaltigem Bade ein säureechtes Grau, welches auf der Faser bei der Nachoxydation eine nennenswerthe Veränderung der Nüance nicht erleidet. Weniger glatt verläuft die Reaction, wenn an Stelle des Natriumtetrasulfids die äquivalente Menge, d. h. etwa 20 Th. krystallisirtes Schwefelnatrium und 8 Th. Schwefel Verwendung finden. — In analoger Weise werden die Farbkörper aus den Indophenolen aus p-Amidophenol und Metadiaminen oder aus dem Dinitrophenylchinonimid, welches als gelbliche, krystallinische, in Alkalien unlösliche Masse erhalten wird, wenn p-Oxy-o^1.p^1 dinitrodiphenylaminlösungen mit unterchlorigsauren Salzen (Eau de Javelle) oxydirt werden, gewonnen. Von den nach dem Verfahren der französischen Patentschrift 284 387 von m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin abgeleiteten Indophenolen bez. nach dem Pat. 103 681 aus p-Oxy-p^1.o^1-dinitrodiphenylamin hergestellten geschwefelten Farbstoffen unterscheiden sich die nach vorliegendem Verfahren aus denselben Indophenolen bez. aus p-Oxy-o^1.p^1-dinitrodiphenylamin hergestellten Farbstoffe schon dadurch, dass sie in fester krystallinischer Form ausgeschieden und durch Abfiltriren und Auswaschen in reinem Zustande erhalten werden.

Verfahren zur Darstellung von Baumwolle in schwefelalkalischem Bade direct färbenden Farbstoffen aus aromatischen Methylenamido-, Nitro-, Amido- und Oxy-Benzylamido-, sowie Nitro-, Amido- und Oxy-Benzylidenamidoverbindungen, und zwar solchen, die die Methylen-, Benzyl- bez. Benzylidengruppe direct an Stickstoff gebunden enthalten, durch Erhitzen derselben mit Schwefelalkalien und Schwefel oder Alkalilauge und Schwefel derselben Gesellschaft (D. R. P.). 25 Th. p-Amidophenol, 35 Th. p-Nitrobenzylchlorid, 25 Th. Natriumacetat und 100 Th. Alkohol werden bis zum Verschwinden des Nitrobenzylchlorids am Rückflusskühler erhitzt. Durch Zusatz von Wasser scheidet sich das Mononitrobenzyl-p-amidophenol als krystallinisch erstarrende Masse ab. 10 Th. dieses Körpers, 20 Th. krystallisirtes Schwefelnatrium und 8 Th. Schwefel werden zunächst auf 110 bis 120°, dann allmählich auf 140 bis 160° und schliesslich mehrere Stunden bis zum völligen Austrocknen der Schmelze auf 180 bis 210° erhitzt. Das Product stellt ein dunkles Pulver dar, welches ungebeizte Baumwolle aus Schwefelnatrium und Kochsalz enthaltendem Bade waschecht oliv anfärbt. — Ein analoger Farbstoff entsteht, wenn 10 Th. p-Nitrobenzyl-p-amidophenol zunächst in 10 Th. Natronlauge und 20 Th. Wasser gelöst, hierauf mit 27 Th. Natronlauge versetzt und etwa 1/4 Stunde auf dem Wasserbade condensirt werden; dann werden 20 Th. Schwefel zugesetzt und das Ganze in der oben an-

gegebenen Weise auf etwa 200° erhitzt. An Stelle von p-Nitrobenzylchlorid kann o-Nitrobenzylchlorid oder das technische Gemisch von p- und o-Nitrobenzylchlorid Verwendung finden. Wird an Stelle von p-Amidophenol m-Amidophenol verwendet, so entsteht ein gelbbrauner Farbstoff. Werden statt des p-Nitrobenzyl-p-amidophenols die nach Pat. 68 707 erhältlichen Methylenamidophenole der Schwefelung unterzogen, so entstehen braune Farbstoffe.

Verfahren zur Darstellung grüner schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe der Basler chemische Fabrik (D.R.P. Nr. 133 043) besteht darin, dass man die durch Erhitzen von p-Chlornitrobenzol oder von p-Dichlornitrobenzol mit p-Nitrophenol in alkoholischer Natronlauge entstehenden Reactionsproducte bei Gegenwart von freiem Aetzalkali mit Schwefel und Schwefelnatrium verschmilzt. 64 k p-Nitrochlorbenzol werden mit 56 k p-Nitrophenol, 300 k Alkohol und 300 k 40proc. Natronlauge 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Der Alkohol wird abdestillirt, das erhaltene Product mit 360 k Schwefelnatrium und 160 k Schwefel verschmolzen und die Schmelze bis zur Trockne erhitzt. Die Farbstoffbildung findet bei 140 bis 150° statt. Die Schmelze kann direct zum Färben verwendet werden. — Wird in obigem Beispiel p-Chlornitrobenzol ersetzt durch p-Dichlornitrobenzol, so bildet sich ebenfalls ein grüner Farbstoff, nur sind die damit erzielten Nüancen etwas gelbstichiger.

Verfahren zur Darstellung von schwarzen, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffen von J. R. Geigy & Cp. (D. R. P. Nr. 128 361) besteht darin, dass p-Amidophenol oder Amido-o-kresol ($CH_3 : OH : NH_2 = 1 : 2 : 5$) mit aromatischen Acetylverbindungen unter dem Einfluss des Schwefels bei Temperaturen über 200° condensirt werden. Es werden z. B. 22 k p-Amidophenol, 13 k Acetanilid und 21 k Schwefel zusammengeschmolzen und unter Rühren auf etwa 240° erhitzt, wobei die anfangs dünnflüssige Masse unter lebhafter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und etwas Ammoniak zuletzt hart und spröde wird. Die Schmelze wird alsdann gemahlen und in etwa 4 hl kochendem Wasser mit 40 k Lauge von 40° B. aufgelöst; durch Ansäuern oder durch Zusatz von Bicarbonat wird der Farbstoff ausgefällt, dann abfiltrirt und gepresst. Hierauf löst man den Farbstoff in 2 hl kochendem Wasser mit 40 k krystallisirtem Schwefelnatron auf und verdampft zur Trockne. Er bildet ein schwarzes Pulver, welches sich in Wasser leicht mit Olivefarbe auflöst; die Lösung des Farbstoffs (vor dem Auflösen in Schwefelnatron) in concentrirter Schwefelsäure ist blauschwarz gefärbt. Ungebeizte Baumwolle wird in salzhaltigem Bade zunächst dunkelolive gefärbt, welche Färbung an der Luft oder mit Bichromat in blaustichiges Tiefschwarz übergeht. — Zur Darstellung der übrigen Farbstoffe hat man das Acetanilid durch eine äquivalente Menge einer der übrigen genannten Acetylverbindungen zu ersetzen, während im Uebrigen das Verfahren das gleiche bleibt. — Verwendet man an Stelle des p-Amidophenols das Amido-o-kresol ($CH_3 : OH : NH_2 =$

1:2:5), so werden ganz analoge Farbstoffe erhalten, die, wie dies gewöhnlich bei höheren Homologen der Fall ist, etwas blaustichigere Töne zeigen.

Verfahren zur Darstellung von braunen, schwefelhaltigen Farbstoffen von Geigy & Cp. (D. R. P. Nr. 129495) besteht darin, dass Azofarbstoffe aus α- und β-Naphtol, bez. den Sulfosäuren der Naphtole mit Schwefelnatrium auf etwa 350° erhitzt werden. 40 k trockenes wasserfreies Schwefelnatrium und 15 k Anilin-azo-β-naphtol werden gepulvert und innig gemischt; die Mischung wird hierauf in einem gusseisernen Rührkessel über freiem Feuer oder im Metallbad auf gegen 350° erhitzt, wobei die Masse weich wird; sobald keine Zunahme der Farbstoffbildung mehr stattfindet, wird unterbrochen; dabei ist Luftzutritt, namentlich gegen Ende der Reaction, zu vermeiden, da die Masse sonst ins Glühen geräth. Die erkaltete Schmelze wird gepulvert; sie löst sich leicht in Wasser mit dunkelbrauner Farbe und färbt ungebeizte Baumwolle in graustichig gelbbraunen Tönen von hervorragender Echtheit. In concentrirter Schwefelsäure ist der Farbstoff mit bräunlicher Farbe nur wenig löslich; durch Säuren werden aus der wässerigen Lösung dunkle Flocken gefällt, die bei der Reduction, z. B. mit Zinkstaub und Salzsäure, Schwefelwasserstoff entwickeln. — Um eine durchaus innige Mischung des Farbstoffs mit dem Schwefelnatrium zu erzielen, kann auch so verfahren werden, dass der Azofarbstoff zunächst in geschmolzenes wasserhaltiges Schwefelnatrium (am besten sogenanntes concentrirtes) eingetragen und mit diesem zusammen eingedampft und getrocknet wird, wobei aber, wie oben gesagt, eine möglichst rasche Entfernung des Wassers zu bewirken ist. — 40 k concentrirtes Schwefelnatrium (etwa 60proc.) werden geschmolzen; dazu gibt man bei etwa 260° 10 k Orange II (Sulfanilsäure-azo-β-naphtol) und erhitzt unter Rühren möglichst rasch auf etwa 350°, bei welcher Temperatur man die Masse hält, bis die Farbstoffbildung beendet ist. Der Farbstoff ist identisch mit demjenigen des vorigen Beispiels. — Weiter wurden dargestellt die analogen Farbstoffe aus 2-Naphtol-6-sulfosäure, 2-Naphtol-7-sulfosäure, 2-Naphtol-6.8-disulfosäure, 2-Naphtol-3.6-disulfosäure, α-Naphtol, 1-Naphtol-4-sulfosäure, combinirt mit Anilin oder dessen Sulfosäuren.

Schwefelhaltige Farbstoffe nach Geigy & Cp. (D. R. P. Nr. 128659). In Pat. 126964 wurde ein schwefelhaltiger Farbstoff aus m-Toluylendiamin und Phtalsäureanhydrid beschrieben, der durch Einwirkung von Alkalipolysulfiden auf ein Gemisch von 2 Mol. Base und 1 Mol. Anhydrid gebildet wird. Es hat sich gezeigt, dass bei Verwendung gleicher Molecüle bez. der Phtalylverbindung (m-Amidotolylphtalimid) für sich allein ein Farbstoff von etwas verschiedenen Färbeeigenschaften entsteht. Er färbt ungebeizte Baumwolle in wesentlich reineren Tönen, die jedoch zunächst eine bedeutend geringere Lichtechtheit besitzen als der Farbstoff des Hauptpatentes; diese Färbungen gehen jedoch durch nachträgliche Oxydation auf der Faser mit

Bichromat, Kupfervitriol und Essigsäure in Töne über, die denen des genannten Farbstoffs an Lichtechtheit nicht nachstehen, sich jedoch von diesen durch viel intensiveren Gelbstich unterscheiden. — 35 k m-Amidotolylphtalimid werden in eine Lösung von 35 k Schwefel in 100 k krystallisirtem Schwefelnatrium bei etwa 120° eingetragen; alsdann steigert man die Temperatur allmählich bis gegen 300° und hält so lange bei dieser Temperatur, bis keine Vermehrung der Farbstoffbildung mehr stattfindet bez. bis die intermediär zu beobachtende graugrünliche Farbe einer gelösten Probe in reines Braunorange übergegangen ist. Nach dem Erkalten wird die Schmelze gepulvert. — An Stelle der Phtalylverbindung des m-Toluylendiamins können auch die entsprechenden Nitroproducte aus p-Nitro-o-toluidin oder aus o-Nitro-p-toluidin zur Verwendung gelangen, oder es kann die Darstellung dieser Phtalylverbindungen auch umgangen werden und die Condensation zwischen Phtalsäureanhydrid und m-Diamin bez. Nitrotoluidin auch direct in der Schmelze bewirkt werden.

Verfahren zur Darstellung eines blauen Schwefelfarbstoffs der Anilinfarben- und Extractfabriken vorm. Geigy (D. R. P. Nr. 129 325) besteht darin, dass diejenige Sulfosäure des Dimethyl-p-amido-p^1-oxydiphenylamins, welche durch Umsetzung des durch gemeinsame Oxydation von p-Amidodimethylanilin und Phenol gebildeten Indophenols mit einem normalen Sulfit entsteht, mit Alkalipolysulfiden bei Temperaturen über 100° verschmolzen wird. — 100 k krystallisirtes Schwefelnatrium und 40 k Schwefel werden zusammengeschmolzen bis zur Auflösung des Schwefels; dazu gibt man eine mit Soda neutralisirte concentrirte wässerige Lösung von 40 k Dimethyl-p-amido-p_1-oxydiphenylaminsulfosäure und erhitzt die Schmelze so lange unter Rückfluss auf 120 bis 140°, bis eine Vermehrung der Farbstoffbildung nicht mehr wahrgenommen werden kann. Alsdann wird die Schmelze in 10 hl Wasser gelöst und die gebildete Leukoverbindung des Farbstoffs durch ein in alkalischer Lösung wirkendes Oxydationsmittel, wie z. B. Hypochlorit, Wasserstoffsuperoxyd, Ammoniumpersulfat oder auch durch längeres Einblasen von Luft oxydirt. Der ausgeschiedene Farbstoff wird abfiltrirt und als Teig verwendet oder aber bei niedriger Temperatur getrocknet; er bildet ein dunkelblaues, kupferglänzendes Pulver, welches sich leicht mit reinblauer Farbe in heisser verdünnter Natronlauge und sehr leicht in Schwefelnatron löst. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist schwärzlich blau gefärbt. — Wird die wie oben erhaltene wässerige Lösung der Schmelze angesäuert, so fällt die Leukoverbindung des Farbstoffs als dicker grauweisser Niederschlag aus; dieser ist in Mineralsäuren unlöslich. In alkalischer Lösung oxydirt sich die Leukoverbindung leicht zum Farbstoff. Der Farbstoff erzeugt auf ungebeizter Baumwolle in schwefelalkalischem Bade reinblaue Töne von grosser Echtheit.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 135 410) wird zu der Alkalipolysulfidschmelze der verwendeten Dimethyl-p-amido-p^1-oxydiphenylamin-

sulfosäure Kupfersalze bez. fein vertheiltes metallisches Kupfer zugefügt werden behufs Herstellung eines grünfärbenden Schwefelfarbstoffs. — 100 k krystallisirtes Schwefelnatrium und 40 k Schwefel werden bis zur Auflösung des Schwefels zusammengeschmolzen; dazu gibt man eine mit Soda neutralisirte, concentrirte wässerige Lösung von 40 k Dimethyl-p-amido-p¹-oxydiphenylaminsulfosäure, sowie eine Lösung von 10 k Kupfersulfat in wenig kochendem Wasser und erhitzt die Schmelze so lange unter Rückfluss auf 125 bis 130°, bis eine Vermehrung der Farbstoffbildung nicht mehr wahrgenommen werden kann. Alsdann wird die Schmelze in etwa 10 hl Wasser gelöst und der Farbstoff durch Einblasen von Luft abgeschieden, abfiltrirt, gepresst und bei etwa 60 bis 80° getrocknet. Man kann auch die Schmelze nach Ausschaltung der Rückflussvorrichtung bei etwa 130° zur Trockne bringen und in dieser Form in den Handel bringen. Sie bildet ein dunkles Pulver, das sich in Wasser mit dunkelvioletter Farbe auflöst und ungebeizte Baumwolle unter Zusatz von etwas Schwefelnatrium und Kochsalz in verhältnissmässig reinen, gelbstichig grünen Tönen von grosser Licht- und Seifenechtheit anfärbt. — Aus der wässerigen Lösung wird auf Zusatz von Säuren die freie kupferhaltige Farbstoffsäure als hellbrauner Niederschlag gefällt, der in Ammoniak und Alkalicarbonaten unlöslich ist; in kochender verdünnter Natronlauge löst er sich mit dunkelvioletter Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit schwarzbrauner Farbe, die beim Stehen in einen violettgrauen Ton übergeht. — Ein ähnliches Resultat wird erhalten, wenn an Stelle des Kupfersulfats andere Kupfersalze oder z. B. 4 k fein vertheiltes metallisches Kupfer angewendet werden.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Acridinreihe der Anilinfarben- und Extractfabriken vorm. Geigy (D. R. P. Nr. 130360) besteht darin, dass Gemenge von m-Toluylendiamin und einem Naphtol oder Naphtylamin bei Gegenwart eines Condensationsmittels mit Schwefel bei höherer Temperatur verschmolzen werden, mit oder ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels, wie z. B. Glycerin, Naphtalin oder überschüssiges Naphtol. — I. 31 k m-Toluylendiamin, 36 k β-Naphtol, 16 k Schwefel und 20 k Chlorzink werden zusammengeschmolzen und so lange unter Rühren auf 180 bis 190° Oelbadtemperatur erhitzt, als noch Schwefelwasserstoff entweicht. Die Schmelze wird nach dem Erkalten gemahlen und mit etwa 10 hl Wasser und 50 k Salzsäure ausgekocht; nach dem Filtriren von ungelösten Antheilen wird die Base des Farbstoffs durch Natronlauge ausgefällt, abfiltrirt und ausgewaschen, alsdann in der eben genügenden Menge Salzsäure gelöst und bei Wasserbadtemperatur eingedampft. — II. 40 k salzsaures m-Toluylendiamin, 100 k β-Naphtol und 16 k Schwefel werden, wie im Beispiel I angegeben, verschmolzen. Die Schmelze wird zweimal mit viel Wasser ausgekocht und von unlöslichen Theilen abfiltrirt. Die Lösung wird dann auf etwa 30 bis 40° abgekühlt, von ausgeschiedenem β-Naphtol abfiltrirt und die Base mittels Lauge

ausgefällt. Die Base wird alsdann in verdünnter Salzsäure gelöst und aus der heissen Lösung das Chlorhydrat des Farbstoffs ausgesalzen. — Zur Rückgewinnung des β-Naphtols wird das alkalische Filtrat eingedampft und das Naphtol durch Ansäuern ausgefällt. — Ganz analog verfährt man bei Verwendung von Glycerin oder Naphtalin als Verdünnungsmittel, bloss hat eine den Eigenschaften letzterer Substanzen angepasste Wiedergewinnung stattzufinden. — Der Farbstoff stellt ein braunes Pulver dar und ist leicht löslich in kaltem Wasser mit orangegelber Farbe, die in der Hitze eine grünliche Fluorescenz annimmt. Der Farbstoff erzeugt auf tannirter Baumwolle orangegelbe Töne und eignet sich gut zur Färberei von Leder. — Dem beschriebenen äusserst ähnlich ist das isomere Product der α-Reihe; seine Nüance ist von demjenigen der β-Reihe kaum verschieden.

Verfahren zur Darstellung substantiver grüner Schwefelfarbstoffe durch Einwirkung von Schwefel und Schwefelalkali bez. Alkalipolysulfiden auf Alphylsulfon-p-amidophenole bei Temperaturen von 180 bis 220° beschreibt die Chemische Fabrik vorm. Sandoz (D. R. P. Nr. 128 815). In einem gusseisernen, mit Rührwerk versehenen Schmelzkessel werden 250 k krystallisirtes Schwefelnatrium mit 120 k Schwefel verschmolzen und bei 120° 100 k p-Tolylsulfon-p-amidophenol dazu eingetragen. Alsdann wird die Temperatur der Schmelze unter fortgesetztem Umrühren bis auf 160° gesteigert, woselbst die unter langsamer Schwefelwasserstoffentwickelung allmählich sich grünlich färbende Masse dickflüssig zu werden beginnt. Sie wird nun auf Bleche ausgeladen und zweckmässig im Backofen während etwa 3 Stunden auf 200 bis 220° erhitzt. Hierbei wird die Reaction oft so lebhaft, dass die Temperatur der Schmelze die Ofentemperatur um 20° übersteigt. Die entstehende poröse, leicht pulverisirbare, dunkelgrünschwarze Masse kann direct zum Färben verwendet werden. Sie ist in Wasser leicht mit gelbgrüner Farbe löslich. — Während der Farbstoff gegen Alkalien vollkommen unempfindlich ist, wird er durch Säuren vollständig in Form brauner Flocken ausgefällt, die beim Trocknen durch Oxydation grünschwarz werden. Die so erhältliche Farbstoffsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure erst beim Erwärmen unter Violettfärbung; sie ist in Wasser, Alkohol, Benzol, ebenso in Soda vollkommen unlöslich, löst sich dagegen leicht mit gelbgrüner Farbe in Schwefelalkalien. Unter Verwendung von etwa 5 Proc. Schwefelalkali und 20 Proc. Kochsalz erzeugt der Farbstoff auf ungebeizter Baumwolle direct gelbgrüne Färbungen, die durch Verhängen in Folge der Luftoxydation etwas blaustichiger werden und sich durch ihre vollkommene Waschechtheit und grosse Lichtechtheit vortheilhaft auszeichnen. — Die Farbstoffe aus Phenyl- bez. o-Tolylsulfon-p-amidophenol zeigen dieselben Reactionen wie der p-Tolylsulfon-p-amidophenolfarbstoff; auch in Bezug auf die färberischen Eigenschaften übt diese Substitution im Alphylsulfonrest keinen nennenswerthen Einfluss aus.

Verfahren zur Darstellung eines schwarzen, direct färbenden Schwefelfarbstoffs in reiner krystallinischer Form erhält die Chem. Fabrik vorm. Sandoz (D. R. P. Nr. 136 016) durch Erhitzen von o.p-Dinitrophenol, p-Nitro-o-amidophenol oder o.p-Diamidophenol bez. den Alkalisalzen dieser Körper mit wässerigen Lösungen von Thiosulfaten unter Druck auf höhere Temperaturen, zweckmässig 150 bis 170°. 92 k Dinitrophenol werden mit 800 k Wasser und 61 k Natronlauge von 33 Proc. heiss gelöst und hierzu 400 k krystallisirtes Natriumthiosulfat gegeben. Der entstehende gelbe dicke Brei wird nun im Autoclaven unter Umrühren während etwa 6 Stunden auf 160 bis 165° erhitzt, Druck etwa 10 Atm. Nach dem Abkühlen kann der als krystallinisches, schwarzes Pulver aus der vollständig wasserhellen Mutterlauge ausgeschiedene Farbstoff direct abfiltrirt, mit Wasser etwas nachgewaschen und getrocknet werden. Er ist in Wasser, verdünnten Säuren und kohlensauren Alkalien, ebenso in concentrirter Schwefelsäure und Anilin vollständig unlöslich, in Aetznatron und Schwefelalkalien löst er sich dagegen leicht mit grünlichschwarzer Farbe. Mit Zinkstaub und verdünnten Säuren entwickelt er Schwefelwasserstoff. Aus schwefelnatriumhaltigem Kochsalzbade erzeugt er schon mit 8 Proc. direct tiefschwarze, wasch- und lichtechte Färbungen. — An Stelle des Dinitrophenolnatriums kann auch freies Dinitrophenol verwendet werden, wobei dem fertigen Farbstoff jedoch immer etwas Schwefel beigemengt ist. — Ein seinen Eigenschaften nach identisches, leicht rothstichiger färbendes Product wird erhalten bei Verwendung von Nitroamidophenol bez. Diamidophenol in freiem Zustande oder in Form eines Salzes an Stelle von Dinitrophenol. Die Menge des Thiosulfats kann dabei entsprechend dem geringeren Verbrauch zu Reductionszwecken verringert werden. Im Uebrigen sind die Reactionsbedingungen dieselben wie beim Dinitrophenol.

Verfahren zur Darstellung von bronze- bis tiefbraunen substantiven Schwefelfarbstoffen der Chem. Fabrik vorm. Sandoz (D. R. P. Nr. 136618) besteht darin, dass β-Oxynaphtochinonarylimido- und β-Oxynaphtochinon-m-nitro- bez. -m-amidoarylimidoverbindungen mit Alkalipolysulfiden auf Temperaturen von 240 bis 280° erhitzt werden. — Es werden z. B. 250 k krystallisirtes Schwefelnatrium und 50 k Schwefel in einem Rührkessel verschmolzen und bei 120° 50 k β-Oxynaphtochinonanil-p-sulfosäure (erhalten aus 1.2-naphtochinon-4-sulfosaurem Kalium und sulfanilsaurem Natrium) hierzu eingetragen. Man steigert die Temperatur bis auf 200° unter fortwährendem Rühren, vertheilt dann die eingedickte Schmelze auf Bleche und erhitzt sie im Backofen mehrere Stunden auf 260 bis 270° bis zur Beendigung der Reaction. Der so als spröde, leicht pulverisirbare Masse erhaltene Farbstoff kann direct zum Färben werwendet werden. Er ist in Wasser leicht mit gelbbrauner Farbe löslich; er erzeugt aus kochsalzhaltigem Bade auf ungebeizter Baumwolle sehr wasch- und lichtechte Bronzetöne, die durch oxydirende Nachbehandlung mit Kupfer- oder Chromverbindungen kaum verändert werden. — Ganz

ähnliche Farbstoffe entstehen aus den Condensationsproducten von Metanilsäure, o- und m-Amidobenzoësäure mit 1.2-Naphtochinon-4-sulfosäure. — Bei den mono- und dimethylirten β-Oxynaphtochinonarylimidosulfosäuren erweist sich die relative Stellung der Methyl-, Sulfo- und Imidogruppe gegen einander von geringem Einfluss auf die Nüance der entstehenden Schwefelfarbstoffe, die mit geringfügigen Schattirungen durchweg gelbbraun ausfällt. — In derselben Weise wie in vorstehendem Beispiel werden auch die tiefbraunen Schwefelfarbstoffe aus den Condensationsproducten der 1.2-Naphtochinon-4-monosulfosäure mit den m-Toluylendiaminsulfosäuren oder m-Nitrotoluidinsulfosäuren erhalten. — Die m-Nitrotoluidinsulfosäurecondensationsproducte gehen dabei vor Eintritt der Farbstoffbildung durch Reduction in die entsprechenden m-Amidotolylimidverbindungen über und liefern dementsprechend die gleichen Farbstoffe wie die letzteren.

Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen, direct in echten oliven, braunen bis grünlich- oder bräunlich-schwarzen Tönen färbenden Baumwollfarbstoffen von F. Reisz (D. R. P. Nr. 135 562) ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Oxydationsproducte, welche erhalten werden: a) aus Monaminsalzen der Benzol- und Naphtalinreihe, z. B. aus Anilin (Emeraldin, Nigranilin, unvergrünliches Anilinschwarz), isomeren Toluidinen (o-, m-Toluidinschwarz) und Homologen, aus Mischungen der Basen, z. B. aus Anilin und isomeren Toluidinen, o- und p-Toluidinen (o-, p-Toluidinbraun) u. dgl. aus α- und β-Naphtylamin (α-Naphtylaminviolett, β-Naphtylaminbraun); b) aus Salzen des p-Amidodiphenylamins allein, besser gemeinsam mit Anilinsalzen, aus Diphenylamin gemeinsam mit p-Phenylendiamin, aus Phenylchinondiimid durch Ansäuern (Caro), wobei ebenfalls emeraldinartige Körper entstehen; c) aus Di- und Polyaminsalzen der Benzol- und Naphtalinreihe, wie m- und p-Phenylendiamin, Toluylendiaminen $CH_3:NH_2:NH_2 = 1:2:4$ und $1:2:5$ und Homologen, Triamidobenzol $1:2:4$, 2.7-Naphtylendiamin, aus hydroxylirten Aminen, wie o- und p-Amidophenol, Amidokresolen $CH_3:OH:NH_2 = 1:2:3$- und $1:2:5$-Analogen und Homologen, 1.5- und 2.7-Amidooxynaphtalin, Analogen und Homologen, Diamidophenol $OH:NH_2:NH_2 = 1:2:4$, Analogen und Homologen, mit Schwefel oder mit Schwefel und Schwefelalkalien oder analog wirkenden Mischungen mit oder ohne Zusatz von Glycerin, Glucose, Anilin, Phenol, Kresol, Kreosot, Naphtolen u. dgl. längere Zeit auf höhere Temperaturen erhitzt. — Zur Darstellung von Baumwolle direct in echten braunen, oliven, grünlich- oder bläulich-schwarzen Tönen färbenden schwefelhaltigen Farbstoffen erhitzt man die sulfonirten Oxydationsproducte vom Typus des Emeraldins, Nigranilins, unvergrünlichen Anilinschwarz, o-, m-Toluidinschwarz, deren Mischungen, wie m-, o-Toluidinschwarz, o-, p-Toluidinbraun, Analoge und Homologe, mit Schwefel und Schwefelalkali oder analog wirkenden Mischungen, mit oder ohne Glycerin, längere Zeit auf höhere Temperaturen.

Verfahren zur Darstellung eines braunen schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs von A. Koetzle (D. R. P. Nr. 127 466) besteht darin, dass man das beim Erhitzen von p-Amidoacetanilid mit Schwefelkohlenstoff in einem geeigneten Lösungsmittel entstehende Condensationsproduct mit Schwefel und Schwefelnatron erhitzt. 1 Th. p-Amidoacetanilid wird mit 20 Th. Alkohol und 1 Th. Schwefelkohlenstoff unter Rückfluss erhitzt, bis sich kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt; der während der Reaction sich abscheidende Thioharnstoff wird abfiltrirt und getrocknet. Zur Ueberführung in den Farbstoff wird 1 Th. des Condensationsproductes mit 2 Th. Schwefel und 6 Th. Schwefelnatron in einem eisernen Topf im Oelbad erhitzt, bis die Temperatur im Oel etwa 280° ist. Die Schmelze bildet beim Erkalten eine braunschwarze, feste Masse, welche direct zum Färben benutzt werden kann.

Schwarzer Schwefelfarbstoff von W. Epstein (D. R. P. Nr. 129 147). Verschmilzt man 1 Th. des Tetranitrodiphenyls mit 2 Th. Schwefel und 8 Th. Schwefelnatrium, so wird die Schmelze von etwa 160° ab braun löslich und geht schliesslich bei 245 bis 265° in denselben schwarzen Farbstoff über, welcher im Pat. 125 699 beschriebeu worden ist.

Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct braun färbenden Schwefelfarbstoffen von W. Epstein (D. R. P. Nr. 131 874) besteht darin, dass diejenigen Nitroproducte der tertiären Benzidine, welche man erhält, wenn man in die schwefelsaure Lösung der Basen eine 4 Mol. entsprechende Menge Salpeter einträgt, mit Schwefel und Schwefelalkalien erhitzt werden. Wenn man z. B. zu dem durch Eintragen von 2 Mol. Salpeter in die schwefelsaure Lösung von Tetramethylbenzidin erhaltenen Nitrirungsgemisch nach etwa 12 Stunden eine weitere, wiederum 2 Mol. entsprechende Menge Kalisalpeter bei etwa 15° allmählich zugibt, so entsteht ein Nitrokörper, welcher beim Verdünnen der schwefelsauren Lösung mit Eis oder Wasser nun nicht mehr in Lösung bleibt, wie das Dinitrotetramethylbenzidin, sondern sich vollständig ausscheidet. Der Körper kann nach dem Auswaschen mit Wasser direct verschmolzen werden. — 1 Th. dieses Nitrokörpers, 2 Th. Schwefel und 8 Th. Schwefelnatrium geben bei einem allmählich bis auf 280 bis 290° gesteigerten Erhitzen ein tiefes Dunkelbraun. Der Farbstoff löst sich in Wasser mit rothbrauner Farbe. Auf Filtrirpapier gebracht läuft ein Tropfen der Lösung dunkelbraun aus. Durch vorsichtigen Zusatz von Natriumbisulfit geht die Farbe der Lösung in Gelbbraun über. Säure fällt grünlich braune Flocken.

Schwarze schwefelhaltige Baumwollfarbstoffe. Lässt man nach E. Köchlin (D. R. P. Nr. 129 738) auf das Gemenge von 1.6- und 1.7-Amidonaphtol 1.3-Dinitro-4-chlorbenzol in Gegenwart von Alkali einwirken, so entsteht quantitativ Oxynaphtyldinitrophenylamin. Wird nun dieses Product mit 3 Th. Schwefelnatrium und 2 Th. Schwefel auf 150 bis 160° erhitzt, so entsteht in heftiger Reaction

ein schwarzer Farbstoff. Durch Erhitzen auf 220° wird die Reaction beendigt. Die eingetrocknete Schmelze löst sich in Wasser mit grün schwarzer Farbe auf und färbt Baumwolle direct schwarz. Durch Nachbehandeln kann die Färbung verdunkelt werden. Man erreicht dies:

1. durch Behandlung mit einer Lösung von 2 Proc. Eisenalaun und 2 Proc. Essigsäure,
2. durch Behandlung einer Lösung von 2 Proc. Kaliumbichromat und 2 Proc. Essigsäure,
3. durch Behandlung mit einer Lösung von 2 Proc. Kaliumbichromat, 2 Proc. Kupfersulfat und 2 Proc. Essigsäure,
4. durch Behandlung mit einer Lösung von 2 Proc. Eisenalaun, 2 Proc. Kupfersulfat und 2 Proc. Essigsäure,
5. durch Behandlung mit einer Lösung von 2 Proc. Chromalaun, 2 Proc. Kupfersulfat und 2 Proc. Essigsäure.

Durch Eingiessen der Rohschmelze in verdünnte Säure wird der Farbstoff ausgefällt und in gereinigter Form erhalten. Zum Ausfärben wird der Farbstoff dann in $1^1/_2$ Th. Schwefelnatrium gelöst und in Gegenwart von Kochsalz ausgefärbt.

Schwarzer Schwefelfarbstoff. Condensirt man nach E. Köchlin (D. R. P. Nr. 131469) Clève'sche Säure, d. h. das Gemenge von 1.6- und 1.7-Naphtylaminsulfosäure, mit Chlordinitrobenzol in Gegenwart von Alkali, so erhält man eine Dinitrophenylnaphtylaminsulfosäure. Wird diese mit 3 Th. Schwefelnatrium und 2 Th. Schwefel verschmolzen, so erhält man einen schwarzen Farbstoff, der sich in Wasser direct löst und Baumwolle anfärbt. Durch Nachbehandeln kann die Färbung verdunkelt werden wie folgt:

1. durch Behandlung mit einer Lösung von 2 Proc. Eisenalaun und 2 Proc. Essigsäure,
2. durch Behandlung mit einer Lösung von 2 Proc. doppelchromsaurem Kali und 2 Proc. Essigsäure,
3. durch Behandlung mit einer Lösung von 2 Proc. doppelchromsaurem Kali, 2 Proc. Kupfersulfat und 2 Proc. Essigsäure,
4. durch Behandlung mit einer Lösung von 2 Proc. Eisenalaun, 2 Proc. Kupfersulfat und 2 Proc. Essigsäure,
5. durch Behandlung mit einer Lösung von 2 Proc. Chromalaun, 2 Proc. Kupfersulfat und 2 Proc. Essigsäure.

Substantive schwarze Schwefelfarbstoffe der Société anonyme de matierès colorantes et produits chimiques de St. Denis (D. R. P. Nr. 131468). Nach Abänderung des Pat. 113893 lässt man die Einwirkungsproducte von Chlorschwefel auf Phenol oder Kresol des Handels auf folgende substituirte Diphenylamine: 1. das durch vorsichtige Reduction von o.p-Dinitro-p'-oxydiphenylamin in wässeriger Lösung mit Schwefelnatrium erhältliche o.p-Amidonitro-p'-oxydiphenylamin, 2. das p-Amidophenyl-p'-oxy-m'-tolylamin, 3. das p.p'-Dioxydiphenylamin einwirken. — In 100 Th. Phenol bringt man tropfenweise 200 Th. Chlorschwefel; sobald die Entwickelung von Salzsäure aufgehört hat, erhitzt man eine Stunde lang auf 150 bis 160° und setzt dann 130 Th. o.p-Amidonitro-p'-oxydiphenylamin zu. Das homogene Gemisch, welches man nach einige Augenblicke dauerndem

Umrühren erhält, wird ungefähr auf die Temperatur von 170 bis 190° gebracht, die man unter beständigem Umrühren 2 bis 3 Stunden lang aufrecht erhält. Alsdann setzt man 400 Th. in seinem Krystallisationswasser geschmolzenes Schwefelnatrium zu und erhitzt das Ganze im Oelbade auf 200°, wobei man die Masse so lange umrührt, als dies möglich ist, und ihre Innentemperatur ungefähr 5 Stunden lang auf 180° erhält. Nach Verlauf dieser Zeit erhält man ein Product, welches trocken und spröde ist, sich in kochendem Wasser mit schwarzblauer Farbe sehr leicht löst und ungebeizte Baumwolle in schönen bläulich schwarzen Nüancen färbt, die durch Oxydation in Violettschwarz umgewandelt werden. — In diesem Beispiel kann man das Product aus Chlorschwefel und Phenol durch das entsprechende, mit Handelskresol erhaltene Product ersetzen. — 150 Th. Indophenol, das z. B. durch Oxydation eines äquimolecularen Gemisches von p-Phenylendiamin und o-Kresol dargestellt ist, trägt man in 300 Th. in kaltem Wasser gelöstes Schwefelnatrium ein, erhitzt nach einigen Stunden im Wasserbade bis zur Sirupconsistenz und setzt nun dem so erhaltenen Product die Masse zu, die man aus 200 Th. Chlorschwefel und 100 Th. Phenol dargestellt hat; das Gemisch wird unter Umrühren 3 Stunden lang auf 140° erhitzt. Am Schluss setzt man 300 Th. Schwefelnatrium zu und erhitzt von Neuem 3 Stunden lang auf 190°, wodurch die Trocknung der durch Umrühren homogen gemachten Masse herbeigeführt wird. — Der so erhaltene Farbstoff ist in Wasser mit violettschwarzer Farbe sehr löslich. Er gibt auf ungebeizter Baumwolle eine blauschwarze Nüance, welche durch Oxydationsmittel nicht merklich verändert wird. — In diesem Beispiel kann man das Product aus Chlorschwefel und Phenol durch das aus Chlorschwefel und Handelskresol erhaltene Product ersetzen und statt des Indophenols aus p-Phenylendiamin und o-Kresol das aus p-Amidophenol und Phenol erhaltene Indophenol anwenden.

Verfahren zur Darstellung von blauen und violettblauen Schwefelfarbstoffen derselben Société (D. R. P. Nr. 131 567) ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Einwirkungsproducte von Chlorschwefel auf Phenol oder Kresol des Handels auf die mit Schwefelnatrium reducirten Indophenole aus p-Phenylendiamin und Phenol oder Kresol in Gegenwart von Schwefelnatrium bei Temperaturen von 140 bis 150° einwirken lässt. — Z. B. reducirt man 150 Th. des durch Oxydation eines äquimolecularen Gemisches von p-Phenylendiamin und Phenol erhaltenen Indophenols mit 500 Th. in kaltem Wasser gelöstem Schwefelnatrium, dann erhitzt man langsam auf etwa 120 bis 130°. Ist diese Temperatur erreicht, so setzt man 225 Th. des Reactionsproductes aus Chlorschwefel und Phenol zu. Man erhitzt dann das Gemisch der beiden Substanzen 2 Stunden lang auf 130° und lässt hierauf die Temperatur allmählich steigen, ohne über 140 bis 150° hinauszugehen, aber in der Weise, dass man das Wasser verdampft und eine trockene Masse darstellt, welche den neuen Farbstoff bildet und in dieser Form direct verbraucht werden kann. Dieser Farbstoff ist in

Wasser mit blauer Farbe sehr löslich, er wird durch Säuren aus seiner Lösung vollständig niedergeschlagen, der Niederschlag ist aber in Aetznatron, und vor allen Dingen in Schwefelalkalien löslich. Letztere Lösungen oder die wässerigen Lösungen des Rohproductes färben ungebeizte Baumwolle schön blau. — In diesem Beispiel kann man das Product aus Chlorschwefel und Phenol durch das Product aus Chlorschwefel und Handelskresol ersetzen. — Statt des verwendeten Indophenols kann man auch das aus p-Phenylendiamin und o-Kresol erhaltene Indophenol verwenden. Man reducirt 160 Th. dieses Indophenols mit 300 Th. in kaltem Wasser gelöstem Schwefelnatrium. Dann erhitzt man langsam auf 120 bis 130° und setzt, sobald die Masse teigartig geworden ist, 200 Th. des Productes aus Chlorschwefel und Phenol zu. Hierauf erhitzt man das Gemisch 3 Stunden lang auf 140 bis 150° bis zur vollständigen Trocknung. Man erhält den Farbstoff in Form eines schwarzen, in Wasser schwer löslichen, aber in mit Aetznatron oder Schwefelnatrium versetztem Wasser gut löslichen Pulvers. Der gelöste Farbstoff kann zum Färben von Baumwolle direct verwendet werden.

Verfahren zur Darstellung eines substantiven schwarzen Schwefelfarbstoffs derselben Société (D. R. P. Nr. 131 999) besteht darin, dass man das durch Oxydation eines äquimolecularen Gemisches von p-Phenylendiamin und α-Naphtol erhaltene Indophenol zunächst mit Schwefel und dann mit Schwefelnatrium erhitzt. Man trägt in 15 k geschmolzenen und auf etwa 130 bis 140° erhitzten Schwefel 10 k des aus p-Phenylendiamin und α-Naphtol erhaltenen Farbstoffs ein und erhitzt 4 Stunden hindurch, wobei man die Temperatur nach und nach bis auf etwa 200° erhöht. Man erhält alsdann eine spröde, zerreibbare Masse, die man pulverisirt und hierauf in kleinen Portionen in 60 bis 80 k krystallisirten, vorher geschmolzenen und bis auf Sirupdicke abgedampften Schwefelnatriums einträgt. — Man kann der Masse auch nach vorherigem Abkühlen das Schwefelnatrium zusetzen und dann das Gemenge allmählich erhitzen; das Schwefelnatrium löst, nachdem es geschmolzen ist, das erhaltene Product allmählich auf und es bildet sich eine teigige Masse, die man ungefähr auf 200 bis 230° erhitzt; sie reagirt kräftig, dann wird sie allmählich trocken und in eine harte, spröde Masse verwandelt, die in diesem Zustande zum Färben Verwendung finden kann. — In diesem Beispiele kann man die Schwefel- oder Schwefelnatriummenge ändern, sowie auch die Temperatur und die Erhitzungsdauer, ohne die Eigenschaften des erhaltenen Farbstoffs merklich zu modificiren.

Substantive schwefelhaltige Farbstoffe der Clayton Aniline Cp. (D. R. P. Nr. 127 440). Das Verfahren des Pat. 120 560 wird dahin geändert, dass die Menge des Thiosulfates vermindert wird. 54 Th. p-Phenylendiamin werden in 56,5 Th. 30proc. Salzsäure zu 500 Th. gelöst, mit 63 Th. Natriumthiosulfat versetzt und nach erfolgter Lösung langsam mit 55 Th. Natriumbichromat, gelöst in 100 Th. Wasser

und 26 Th. concentrirter Schwefelsäure, dann mit einer weiteren Lösung von 20 Th. Natriumbichromat in 33 Th. Wasser oxydirt, mit einer Mischung von 95 Th. concentrirter Schwefelsäure und 150 Th. Wasser versetzt und nach mehrstündigem Stehen mit nochmals 20 Th. Natriumbichromat in 30 Th. Wasser oxydirt und hierauf mit 54 Th. concentrirter Schwefelsäure bis zur Vollendung der Reaction gekocht. Der unlöslich abgeschiedene braune Farbstoff wird filtrirt, gewaschen und getrocknet. In diesem Beispiele kann das p-Phenylendiamin durch die äquivalente Menge p-Amidophenol oder p-Toluylendiamin ersetzt werden.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 127 856) wird ein zur Indamin- oder Indophenolbildung geeignetes Gemisch eines dieser Verbindungen mit einer zweiten Componente in Gegenwart von mindestens 2 Mol. Thiosulfat mit einer die Anzahl der einzuführenden Thiosulfogruppen um etwa zwei übersteigenden Menge von Sauerstoffatomen oxydirt, so dass entweder das Gemisch unter Verminderung der Sauerstoffmenge um etwa 2 Atome durch die daraus herstellbaren Indamine bez. Indophenole oder unter Verminderung der Sauerstoffmenge um etwa 1 Atom durch deren Leukoverbindungeu ersetzt wird, oder schliesslich die durch Einführung von mindestens 2 Thiosulfogruppen in das p-Phenylendiamin oder p-Amidophenol erhaltenen Reactionsproducte bez. die aus diesen isolirte p-Phenylendiaminditbiosulfosäure oder p-Phenylendiamintetrathiosulfosäure gemeinschaftlich mit der zweiten Componente mit etwa 2 Sauerstoffatomen oxydirt und die so erhaltenen Producte durch Erhitzen in saurer Lösung in die Endproducte übergeführt werden. — Zur Darstellung von Farbstoffen ohne Isolirung von Zwischenproducten wird ein Gemisch von 10,8 Th. p-Phenylendiamin mit 9,3 Th. Anilin oder 11 Th. Resorcin oder 10,8 Th. p-Phenylendiamin, bez. ein Gemisch von 10,8 Th. p-Amidophenol mit 9,3 Th. Anilin oder 10,8 Th. m-Phenylendiamin in 134 Th. Eisessig gelöst, mit etwa 300 Th. Eis versetzt und gleichzeitig 51,5 Th. Natriumbichromat und 88 Th. Natriumthiosulfat, jedes zu 125 Volumtheilen in Wasser gelöst, einlaufen gelassen. Darauf wird mit 115 Th. concentrirter Schwefelsäure angesäuert und bis zur Abscheidung der Farbstoffe gekocht, filtrirt und getrocknet. — In diesem Beispiele kann die vorherige Bildung der Indamine bez. Indophenole durch alleiniges Zulaufenlassen von 40 Proc. der oben bezeichneten Sauerstoffmenge bewirkt werden, worauf die Reaction mit dem Rest der Oxydationsmischung unter gleichzeitigem Zulaufenlassen der Thiosulfatlösung zu Ende geführt wird. In diesem Beispiele kann ferner die Essigsäure durch Mineralsäure ersetzt werden, wenn z. B. die Gemische der Ausgangsmaterialien anstatt in Essigsäure als Mineralsäuresalze bei Gegenwart des Thiosulfats mit freier Chromsäure oder einer ungefähr äquivalenten Mischung von Bichromat und Schwefelsäure oxydirt werden. — Zur Darstellung von Farbstoffen unter Isolirung von Zwischenproducten werden 54 Th. p-Phenylendiamin in 440 Th. Eisessig gelöst, 1200 Th. Eis hinzugefügt und gleichzeitig 750 Th. Thiosulfat, 283 Th. Natriumbichromat, jedes zu 1200 Volum-

theilen in Wasser gelöst, schnell einlaufen gelassen. Aus der klaren braunen Lösung wird durch Chlorkalium ein in rothen Nadeln krystallisirendes Kalisalz gefällt, welches die Neigung hat, in eine beständigere gelbe Modification überzugehen. Der Schwefel und Kaligehalt der Substanz weisen auf die Formel eines Kaliumsalzes der p-Phenylendiamintetrathiosulfosäure hin. — Bei der Diazotirung werden 2 Mol. Nitrit verbraucht unter Bildung einer krystallisirten, wasserlöslichen gelben Substanz, deren Lösung auf Zusatz von löslichen Sulfiden zunächst eine scharlachrothe, dann eine violettblaue Färbung gibt. Die freie p-Phenylendiamintetrathiosulfosäure ist farblos, mit Salzsäure gekocht, verwandelt sie sich unter Abspaltung von Schwefeldioxyd und Schwefelsäure in das unlösliche, scharlachrothe, durch Wasser dissociirende Salz einer schwachen dunkelrothbraunen Base. — Zur Darstellung von Farbstoffen werden 14,2 Th. des p-phenylendiamintetrathiosulfosauren Kaliums oder 8,8 Th. des p-phenylendiamindithiosulfosauren Kaliums in 160 Th. Wasser und 4 bis 6 Th. concentrirter Schwefelsäure, zusammen mit 18,6 Th. Anilin, oder 22 Th. Resorcin oder 21,6 Th. m-Phenylendiamin gelöst, mit 40 Th. wässeriger Chromsäure, enthaltend 2,64 Th. CrO_3, und danach 15 Th. concentrirter Schwefelsäure in 25 Th. Wasser bei 5 bis 10° oxydirt, die Lösungen bis zur Abscheidung der Farbstoffe gekocht, diese filtrirt und getrocknet.

Nach dem ferneren Zusatzpat. Nr. 128 916 werden andere kernsubstituirte Körper der im Hauptpatent bezeichneten Art als Componenten der ersten Phase der Reaction, sowie kernsubstituirte Diamine, Amidophenole, Amine und Phenole als Componenten der zweiten Phase der Reaction benutzt. — 27 Th. p-Phenylendiamin und 26,8 Th. o-Toluidin werden in 450 Th. Wasser und 82 Th. 27proc. Salzsäure gelöst, 188 Th. Natriumthiosulfat eingeführt und nach erfolgter Lösung mit 100 Th. Natriumbichromat, gelöst in 200 Th. Wasser und 48 Th. concentrirter Schwefelsäure, bei etwa 20° oxydirt. Nach einiger Zeit wird mit 260 Th. 50proc. Schwefelsäure angesäuert, nochmals mit einer Lösung von 30 Th. Natriumbichromat oxydirt und schliesslich bis zur Abscheidung des Farbstoffs gekocht. Dieser wird filtrirt und getrocknet. In dieser Vorschrift kann das p-Phenylendiamin durch das p-Toluylendiamin oder p-Xylylen-p-diamin ersetzt werden. Anstatt o-Toluidin können eine grosse Anzahl anderer Componenten in äquivalenten Mengen eingesetzt werden, wie m-Toluidin, o-Anisidin, o-Chloranilin, p-Xylidin, Dimethyl-o-phenylendiamin, m-Toluylendiamin (1, 2, 4 und 1, 2, 6), m-Amidophenol, Kresol (o- oder m-), Guajacol und andere. Bei Anwendung von p-Toluylendiamin oder p-Xylylen-p-diamin als erster Component kann man ausser den oben angeführten noch Phenol, m-Phenylendiamin oder Resorcin als zweite Componenten verwenden.

Nach dem ferneren Zusatzpat. (D. R. P. Nr. 136 440) wird ein Theil des als erste Componente benutzten p-Diamins oder p-Amidophenols durch eine mit der zweiten Componente identische oder davon verschiedene Componente oder ein Gemisch von solchen Componenten ersetzt, welche

fähig sind, mit dem p-Diamin bez. p-Amidophenol zu einem Indamin oder Indophenol zusammenzutreten, wobei ein Indamin oder Indophenol bildendes Gemisch durch das Indamin oder Indophenol selbst bez. die daraus durch Reduction erhältlichen diparasubstituirten Diphenylaminderivate, das als erste Componente benutzte p-Diamin oder p-Amidophenol durch dessen Thiosulfosäure und das als zweite Componente benutzte Amin oder Diamin durch dessen Thiosulfosäure ganz oder theilweise ersetzt werden kann.

4. **Naphtalin- und Anthracenfarbstoffe.** Zur Darstellung eines Anthracenfarbstoffs wird durch die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 128573) das rohe, durch Behandeln von 1.5-Diamidoanthrachinon in Eisessig mit einem Ueberschuss von Brom bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Dibromdiamidoanthrachinon der auf einander folgenden Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure + Borsäure und anhydridhaltiger Schwefelsäure unterworfen. — 100 k Dibrom-1.5-diamidoanthrachinon werden mit 100 k Borsäure gemischt und bei gewöhnlicher Temperatur in 2000 k Schwefelsäure 66° B. eingetragen. Die Mischung löst sich nach und nach in der Säure und nimmt mit der Zeit eine violette Färbung an; die Schmelze wird alsdann so lange auf 100° erhitzt, bis ihre Farbe rein blau geworden ist. Hierauf werden 2000 k Schwefelsäure von 40 Proc. Anhydridgehalt zugesetzt und diese Mischung auf 130° erwärmt, bis eine Probe in Wasser gegossen genügende Löslichkeit besitzt. Je nach der Dauer des Erhitzens entsteht ein mehr oder weniger wasserlöslicher Farbstoff, der Wolle in saurem Bade in violetten Tönen von grosser Lebhaftigkeit anfärbt, welche durch Nachchromiren blauer werden; auf chromgebeizter Wolle werden violettblaue Töne erhalten. Der Farbstoff bildet eine violette Paste, in trockenem Zustand ein violettes Pulver; er ist in heissem Wasser leicht löslich mit violettblauer Farbe.

Darstellung halogensubstituirter Diamidoanthrachinonsulfosäuren derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 128196). In Pat. 114840 (J. 1900, 90) ist ein Verfahren beschrieben, nach welchem aus den Diamidoanthrachinonsulfosäuren durch Einwirkung von Halogen Halogendiamidoanthrachinone entstehen, indem eine Abspaltung der Sulfogruppe eintritt. Es wurde nun die Beobachtung gemacht, dass unter gewissen Bedingungen eine solche Abspaltung der Sulfogruppen nicht oder nur theilweise erfolgt, so dass man wasserlösliche, halogensubstituirte Diamidoanthrachinonsulfosäuren erhält. Um zu diesem Resultate zu gelangen, werden z. B. 1.5-, 1.8- oder die rohe Diamidoanthrachinondisulfosäure bei Abwesenheit von Wasser, z. B. in der Sulfosäureschmelze selbst, mit Halogen behandelt, bez. das Halogen wird in Gas- oder Dampfform auf die trockenen Salze der Sulfosäuren einwirken gelassen, oder aber 1.8- oder rohe Diamidoanthrachinondisulfosäure wird in wässeriger Lösung nur insoweit mit Halogen behandelt, als noch keine oder keine bemerkenswerthe Abscheidung der im Pat. 114840 beschriebenen nicht sulfirten Halogenderivate erfolgt. — Beispiel I.

10 Th. 1.8-Diamidoanthrachinondisulfosäure (erhalten durch Sulfiren von 1.8-Diamidoanthrachinon wie es für 1.5-Diamidoanthrachinon angegeben ist) werden im geschlossenen Gefäss 14 Tage lang den Dämpfen von 30 Th. Brom bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt; ein grosser Theil des Broms ist nach dieser Zeit absorbirt. Das gebildete Bromid ist in rohem Zustande ein braunes, in Wasser leicht lösliches Pulver, welches durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Kochsalz gereinigt werden kann. — II. 10 Th. 1.5-Diamidoanthrachinon werden unter Zusatz von 10 Th. entwässerter Borsäure in 400 Th. Oleum von 20 Proc. SO_3-Gehalt eingetragen und so lange auf 115° erhitzt, bis vollständige Wasserlöslichkeit erreicht worden ist; die Schmelze wird alsdann auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt und unter gutem Umrühren mit 30 Th. Brom versetzt. Unter beständigem Rühren wird die Schmelze auf dem Wasserbad erwärmt, wobei Bromwasserstoff entwickelt wird. Nachdem diese Entwickelung nachgelassen hat, wird die Schmelze abgekühlt, 2 Tage kalt gerührt, dann in Eiswasser gegossen, filtrirt und so lange gewaschen, bis die Lösung nur noch schwach gefärbt ist. Das Filtrat wird mit Kochsalz oder Chlorkalium ausgesalzen; man filtrirt dann, presst und trocknet. — III. 10 Th. rohes Diamidoanthrachinon (erhalten durch Reduction des rohen Dinitroanthrachinons, d. h. eines Gemisches von 1.5-, 1.8- und 1.3-Dinitroanthrachinon) werden, gemischt mit 10 Th. Borsäure, in 150 Th. Oleum von 23 Proc. SO_3-Gehalt eingetragen. Die Mischung wird bis zur Wasserlöslichkeit auf 115° erhitzt und nach dem Erkalten auf 500 Th. Eis gegossen. Die entstandene Lösung sättigt man mit Salzsäure und trägt hierauf 7 Th. chlorsaures Kali ein. Unter stetem Rühren wird die Lösung etwa $1^1/_2$ Stunden auf etwa 80° erwärmt; nach dem Abkühlen wird filtrirt, gewaschen und das Filtrat mit Chlorkalium oder Kochsalz ausgesalzen, abfiltrirt und getrocknet. — Die Halogendiamidoanthrachinonsulfosäuren eignen sich in verschiedener Hinsicht zur Darstellung neuer werthvoller Farbstoffe; sie sind jedoch an und für sich schon Farbstoffe, welche ungebeizte Wolle in rothen und violetten, chromgebeizte Wolle in roth- bis blauvioletten Tönen anfärben.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 128 753) besteht darin, dass man Sulfosäuren aromatischer Amine bei Gegenwart oder in Abwesenheit von Salzen der Alkalien oder der alkalischen Erden auf die Halogensubstitutionsproducte von Amidoverbindungen des Anthrachinons, von am Stickstoff substituirten Derivaten derselben sowie von Sulfosäuren dieser Verbindungen einwirken lässt und die entstehenden Farbstoffe eventuell noch sulfirt. — Beispiel I. 1 Th. rohe (α und β-) Anilidoanthrachinonmonosulfosäure (Pat. 113 011, J. 1900, 194) werden in 20 Th. Wasser suspendirt, bei gewöhnlicher Temperatur mit 12 Th. Brom (entsprechend 3 Mol.) versetzt und während 12 Stunden gut gerührt. Es wird mit Kochsalz oder Chlorkaliumlösung versetzt, das gebildete Bromid abfiltrirt

u. s. w. 2,5 Th. dieses Bromids werden mit 5 Th. krystallwasserhaltigem sulfanilsaurem Natron und 10 Th. Wasser im emaillirten Autoclaven so lange auf etwa 180° erhitzt, bis die Farbstoffbildung ein Ende erreicht hat, was an der sich gleichbleibenden Farbe der Schmelze zu erkennen ist. Die Reactionsmasse wird in Wasser gelöst und der Farbstoff aus der Lösung mit Kochsalz gefällt. Durch Umlösen und Fällen mit Kochsalz oder Chlorkalium kann der Farbstoff gereinigt werden. — II. 2,5 Th. Brom-β-amidoanthrachinonmonosulfosäure des Pat. 114 262 (dargestellt mit 2 Mol. Brom) werden mit 5 Th. sulfanilsaurem Natron und 10 Th. Wasser im emaillirten Autoclaven auf etwa 200° erhitzt, bis die Intensität der Farbe der Schmelze constant bleibt. Die Reactionsmasse wird, wie im Beispiel I, aufgearbeitet. — III. 2,5 Th. Brom-(α und β-) -amidoanthrachinonsulfosäure des Pat. 114 262 (dargestellt mit 4 Mol. Brom) werden mit 5 Th. Metanilsäure (85proc. Paste) und 10 Th. einer 20proc. Lösung von essigsaurem Kalk im Autoclaven etwa 8 Stunden auf 200° erhitzt, d. h. so lange, bis die blaue Farbe der Schmelze an Intensität nicht mehr zunimmt. Die erkaltete Schmelze wird alsdann mit 100 Th. Alkokol und 2,5 Th. concentrirter Salzsäure behandelt, der abgeschiedene Farbstoff abfiltrirt und getrocknet oder in Teigform gebracht. — IV. 10 Th. rohes Tetrabromdiamidoanthrachinon werden mit 70 Th. sulfanilsaurem Natron, 3 Th. krystallisirtem Natriumacetat und 90 Th. Wasser im Autoclaven so lange auf 200 bis 220° erhitzt, bis eine Probe in Wasser vollständig löslich geworden ist. Der Farbstoff wird mit Kochsalz ausgesalzen, filtrirt, gepresst und getrocknet. — V. 5 Th. rohes Tetrabrom-1.5-di-p-toluidoanthrachinon (nach Pat. 106 227) werden mit 8 Th. sulfanilsaurem Natron und 20 Th. Wasser im Autoclaven auf 230° erhitzt, bis die Masse lebhaft grün geworden ist. Der gebildete Farbstoff ist in diesem Falle unlöslich; er löst sich in Schwefelsäure von 66° Bé. mit blaugrüner, in Benzol mit grünblauer Farbe. Durch Sulfirung (z. B. mittels Oleum unter Zusatz von Borsäure) wird eine wasserlösliche Sulfosäure erhalten, welche ungebeizte Wolle in grünblauen, chromgebeizte Wolle in blaugrünen Tönen anfärbt.

Verfahren zur Darstellung von Tetraoxynaphtalin aus Alizarinschwarz bez. unreinem Naphtazarin der Bad. Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 129 074) besteht darin, dass man dieses durch Reduction, zweckmässig mit Eisen, in ein Gemisch von Leukoverbindungen verwandelt und diese auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit, z. B. in Wasser, von einander trennt. — 10 k 1.5-Dinitronaphtalin werden in 200 k Schwefelsäure 68° B. aufgelöst. Nun lässt man eine Lösung von 5 k Schwefel in 50 k Anhydrid von 40 Proc. zufliessen; die Temperatur darf 40° nicht übersteigen. Nach 2 Stunden giesst man in 10 hl Wasser und kocht auf. Jetzt werden in kleinen Portionen 20 k Eisenpulver zugegeben, worauf man 1 Stunde weiter kocht. Man filtrirt die gelbe Lösung und kühlt ab; das Tetraoxynaphtalin scheidet sich in Form kleiner, gelbbrauner Nadeln aus, die abfiltrirt werden. Im Rückstand befinden sich die Begleiter

des Naphtazarins in Form von Polyoxynaphtalin. — Das Alizarinschwarz kann natürlich auch in isolirter Form der Reduction unterworfen werfen, desgleichen kann an Stelle des aus 1.5-Dinitronaphtalin dargestellten Naphtazarins auch solches anderer Herkunft, z. B. das Product des Verfahrens des Pat. 76922, 79406 oder 114264, zur Anwendung gelangen. — Es hat sich weiter gezeigt, dass besonders das Tetraoxynaphtalin für technische Zwecke einer Umwandlung in den Farbstoff nicht bedarf, vielmehr eine hervorragende selbständige Bedeutung als Farbstoff besitzt. Es hat sich nämlich als befähigt erwiesen, nach Art der sauren Farbstoffe auf die thierische Faser zu ziehen und sich auch mit Metallbeizen zu vereinigen. Die so erzielten Färbungen gehen durch Nachbehandlung mit oxydirenden Mitteln, besonders Chromsäure, in überaus echte schwarze Farblacke über, von einer Intensität, die fast doppelt so gross ist, als sie mit dem gleichen Gewicht Alizarinschwarz erzielt wird.

Blauer Farbstoff der Anthracenreihe. Wird nach Angabe der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 129845) β-Amidoanthrachinon mit Kalihydrat bei 200 bis 300° verschmolzen, so entsteht eine Leukoverbindung, die auf Zusatz von Wasser in Gegenwart von Luft einen blauen krystallinischen Körper ausscheidet. Gleichzeitig entsteht hierbei, sofern das Alkali bei relativ niedriger Temperatur (150 bis 200°) zur Anwendung kommt, Alizarin, dessen Bildung auf diesem Wege bereits von Liebermann beobachtet worden ist. Bei Anwendung höherer Reactionstemperatur wird es jedoch durch das Alkali weiter verändert und geht in ein braunes alkalilösliches Product über. In beiden Fällen ist der blaue Farbstoff zufolge seiner Unlöslichkeit in Alkali leicht von seinen Begleitern zu trennen. Der gleiche Farbstoff wird erhalten, wenn man an Stelle von β-Amidoanthrachinon seine Sulfosäure oder aber Hydrirungsproducte dieser Verbindungen (wie β-Amido-oxyanthranol oder -hydrochinon) anwendet. Diese Hydrirungsproducte entstehen intermediär in der Schmelze, und ihr Entstehen kann durch einen Zusatz eines Reductionsmittels, z. B. von festem Natriumhydrosulfit, erleichtert werden. Sie lösen sich in Alkalien mit ziegelrother Farbe auf, oxydiren sich sehr leicht zu β-Amidoanthrachinon und sind deshalb sehr schwer zu isoliren. Lösungen dieser Verbindungen erhält man leicht, wenn man β-Amidoanthrachinon in alkalischer Lösung mit Natriumhydrosulfit reducirt. Der Farbstoff ist in Alkalien und verdünnten Mineralsäuren unlöslich, löst sich dagegen in Alkali bei Gegenwart von Reductionsmitteln zu einer blauen Lösung, die alle typischen Eigenschaften einer Küpe besitzt und als solche auf Baumwolle blaue Färbungen von grosser Lebhaftigkeit und hervorragender Echtheit liefert. Durch Oxydation wird der Farbstoff ziemlich leicht in ein gelbgefärbtes Product übergeführt, welches bei der Reduction den blauen Farbstoff zurückliefert. — Der chemische Vorgang der Farbstoffbildung besteht, empirisch genommen, allem Anschein nach im blossen Austritt von Wasserstoff, so dass der Farbstoff gemäss der

Formel $C_{14}H_7NO_2$ oder einer ähnlichen zusammengesetzt sein dürfte. — 10 k β-Amidoanthrachinon werden z. B. mit 20 bis 50 k festem Kalihydrat während einer halben Stunde auf 250° erhitzt. Die Schmelze wird in Wasser gegossen und aufgekocht. Der sich ausscheidende blaue Farbstoff wird filtrirt und ausgewaschen. Er kann direct zum Färben verwendet werden, und zwar nachdem man ihn vorher alkalisch reducirt hat (Küpe).

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 129 846) hat sich gezeigt, dass eine Sulfosäure des blauen Farbstoffs entsteht, wenn man die β-Amidoanthrachinonsulfosäure vorsichtig und bei möglichst niedriger Temperatur mit Kalihydrat verschmilzt. — Z. B. werden 10 k β-Amidoanthrachinonsulfosäure mit 20 k festem gepulvertem Kalihydrat innig gemischt und während $^1/_2$ bis 1 Stunde im Oelbad auf 150 bis 175° erhitzt. Die erhaltene blauschwarze Schmelze wird in 10 hl Wasser gegossen und die Mischung aufgekocht. Die gebildete Sulfosäure scheidet sich in blauen Flocken aus, die in verdünnter Kalilauge unlöslich sind. Man wäscht mit einer verdünnten kochenden Kochsalzlösung aus und trocknet. Um den Farbstoff zu reinigen, wird er aus kochendem Wasser umgelöst. Er ist in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich und färbt Wolle und Seide in schönen blauen, sehr echten Tönen an. Er bildet ebenfalls eine Küpe, in welcher man auch Baumwolle direct blau färben kann. — Diese Sulfosäure wird, wie der blaue Farbstoff des Pat. 129 845, durch Oxydation, z. B. mit Chromsäure oder Salpetersäure, in ein gelb gefärbtes Product übergeführt, welches aber hier löslich ist und bei der Reduction den blauen sulfirten Farbstoff zurückliefert. Dieser gelbe Oxydationskörper färbt Wolle in grünblauen Tönen an.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 129 847) wurde gefunden, dass man den Farbstoff, der keine Affinität zur Wolle und Seide hat, in eine wasserlösliche Sulfosäure überführen kann, welche die thierische Faser in echten blaugrünen Tönen anfärbt, wenn man ihn mit sulfirenden Mitteln behandelt, zweckmässig indem man ihn mit rauchender Schwefelsäure mit oder ohne Borsäurezusatz erhitzt. — 10 k des nach Pat. 129 845 erhaltenen blauen Farbstoffs, mit 5 k Borsäure vermischt, werden z. B. mit 200 k rauchender Schwefelsäure von 12 Proc. freiem Anhydrid auf 130° während 3 Stunden bez. so lange erhitzt, bis eine Probe in viel Wasser vollständig löslich geworden ist. Die Schmelze wird dann in 5 hl Wasser gegossen und die Mischung aufgekocht. Die Sulfosäure des blauen Farbstoffs, die in verdünnter Schwefelsäure unlöslich ist, scheidet sich in Form blauer Flocken aus, die abfiltrirt und mit heisser verdünnter Kochsalzlösung gewaschen werden. Natronlauge fällt den Farbstoff aus seiner wässerigen Lösung in blauen Flocken aus. Er bildet mit Natronlauge und Natriumhydrosulfit eine blaue Küpe, die Baumwolle direct blau anfärbt. Diese Sulfosäure wird wie der blaue Farbstoff des Pat. 129 845 durch Oxydation, z. B. mit Chromsäure oder Salpetersäure, in ein gelb gefärbtes Product übergeführt, welches in Wasser löslich ist und bei der Reduction den sulfirten blauen Farbstoff

zurückliefert. Dieser gelbe Oxydationskörper färbt Wolle in grünblauen Tönen an.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 129 848) wird der blaue Farbstoff in Form einer Hydroverbindung gewonnen, indem man ihn in alkalischen Mitteln mit Natriumhydrosulfit oder ähnlichen Reductionsmitteln behandelt. — 10 k des nach dem Verfahren des Pat. 129 845 erhaltenen blauen Farbstoffs werden in Pastenform mit 10 hl Wasser verdünnt und auf 60 bis 70° erwärmt. Nun setzt man 20 k Natronlauge 30° B. und 150 k Natriumhydrosulfitlösung 10° B. hinzu und hält die Temperatur während 1 Stunde auf 60 bis 70°. Der blaue Farbstoff ist dann vollständig in Lösung gegangen. Nun wird abgekühlt; nach einigen Stunden scheidet sich das Natronsalz der Hydroverbindung in Form gut ausgebildeter, kupferglänzender Nädelchen aus. Man filtrirt und wäscht mit wenig verdünnter Natronlauge, welcher etwas Hydrosulfit beigemengt ist, aus. Der Farbstoff kann dann direct als Paste Verwendung finden. Er ist in warmer Natronlauge mit blauer Farbe löslich, dissociirt sich aber sehr leicht beim Verdünnen mit Wasser unter Bildung des unlöslichen Farbstoffs. — Statt Hydrosulfit können ähnliche alkalische Reductionsmittel verwendet werden. — Zum Drucken von Baumwolle wird die Hydroverbindung mit einer Verdickung, welche aus Natronlauge und gebrannter Stärke besteht, ohne weiteren Zusatz gemengt. Man dämpft $^1/_2$ bis 1 Stunde ohne Druck und erhält so sehr schöne blaue Drucke von grosser Echtheit.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 135 407) hat sich ergeben, dass der nach Pat. 129 845 erhaltene Farbstoff nicht einheitlich ist, sondern im Allgemeinen ein Gemisch zweier blauer Farbstoffe darstellt, welche sich von einander trennen lassen, und welche der Kürze wegen mit A und B bezeichnet werden sollen. Für die Trennung haben sich bisher z. B. die Hydroverbindungen als geeignet erwiesen. Behandelt man nämlich das nach Pat. 129 845 entstehende Product bei Gegenwart von Alkalien mit Reductionsmitteln, z. B. Natriumhydrosulfit, so erhält man bei gelinder Wärme zunächst eine blaue küpenartige Lösung, aus welcher sich alsdann beim Erkalten das Natronsalz einer Hydroverbindung (und zwar derjenigen des Farbstoffs A) abscheidet. Filtrirt man die Hydroverbindung ab, so erhält man ein braunrothes Filtrat, welches immer noch die Eigenschaften einer Küpe zeigt, und welches die Hydroverbindung des Farbstoffs B enthält; oxydirt man alsdann, z. B. durch Einleiten von Luft, so scheidet sich der Farbstoff B in Form eines blaugrünen Niederschlages ab. Die Hydroverbindung von A ist durch Auflösen in heissem Wasser und Einleiten von Luft in den Farbstoff selbst überzuführen, welcher sich in Form metallglänzender Kryställchen abscheidet. — Beide Farbstoffe bilden Hydroverbindungen, welche sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Alkaliverbindungen in Wasser unterscheiden; ausserdem ist die Lösung derjenigen von A blau, derjenigen von B braunroth. Sowohl A wie B liefern durch Oxydation ziemlich leicht gelbgefärbte Producte, welche durch Reduction wieder in

die entsprechenden blauen Farbstoffe zurückverwandelt werden können. Beide Farbstoffe färben die pflanzliche Faser bei Gegenwart von Alkali und Reductionsmitteln in blauen Tönen an, doch scheint die Affinität zur Faser bei B eine geringere zu sein, auch ist die Nüance weniger leuchtend als diejenige von A. — Es werden z. B. 10 k des nach Pat. 129 845 erhaltenen blauen Farbstoffs in Pastenform mit 10 hl Wasser verdünnt und auf 60 bis 70° erwärmt. Nun setzt man 20 k Natronlauge 30° B. und 150 k Natriumhydrosulfitlösung 10° B. hinzu und hält die Temperatur während einer Stunde auf 60 bis 70°. Der blaue Farbstoff ist dann vollständig in Lösung gegangen. Nun wird abgekühlt; nach einigen Stunden scheidet sich das Natronsalz der Hydroverbindung des schwer löslichen Farbstoffs (Farbstoffs A) in Form gut ausgebildeter, kupferglänzender Nädelchen aus. Die braunrothe Mutterlauge enthält die Hydroverbindung des leichter löslichen Farbstoffs (B). Man leitet in die Mutterlauge Luft ein, wobei sich der Farbstoff in Form blaugrüner Flocken ausscheidet. Man filtrirt und wäscht aus.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 135 408) wurde gefunden, dass diese beiden Farbstoffe A und B nicht jedesmal in relativ gleichen Mengenverhältnissen entstehen, dass man vielmehr durch geeignete Abänderung der Schmelzbedingungen die Reaction so leiten kann, dass entweder der Farbstoff A oder B das Hauptproduct bildet. Verfährt man gemäss Pat. 129 845, so erhält man ein Farbstoffgemisch, welches zu etwa $^2/_3$ aus A, zu $^1/_3$ aus B besteht. (Die dort angegebenen Reactionen gelten für ein besonders gereinigtes, fast nur aus A bestehendes Product.) Nimmt man dagegen die Schmelze bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, z. B. bei starkem Zutritt von Luftsauerstoff oder unter Zusatz von Kalisalpeter, vor, so besteht der erhaltene Farbstoff der Hauptsache nach aus A, während B nur in ganz untergeordneter Menge vorhanden ist. Arbeitet man aber bei niedrigerer Temperatur, als im Pat. 129 845 angegeben ist, und zwar zweckmässig bei Gegenwart eines Reductionsmittels, so ist das Hauptproduct der Reaction der Farbstoff B. Dies ist z. B. der Fall, wenn man β-Amidoanthrachinon mit alkoholischem Aetznatron erhitzt. — Es werden z. B. 10 k β-Amidoanthrachinon mit 20 bis 50 k Kalihydrat und 2 k Kalisalpeter auf 200° erhitzt. Man steigert nun die Temperatur bis auf 250° und behält diese Temperatur während $^1/_2$ Stunde bei. Die Schmelze wird in Wasser gegossen und aufgekocht. Der sich ausscheidende Farbstoff wird filtrirt und ausgewaschen. Das Hauptproduct der Reaction ist der Farbstoff A, geringe Mengen des Farbstoffs B können gemäss dem in Pat. 135 407 beschriebenen Verfahren abgetrennt werden. — 10 k β-Amidoanthrachinon werden mit 50 k Kalihydrat und 25 k Alkohol (absolut) vermischt und auf 140 bis 150° 3 Stunden erhitzt. Die Schmelze wird in Wasser gegossen und der dunkelblaue Niederschlag abfiltrirt. Das Hauptproduct der Reaction ist der Farbstoff B, eine Abtrennung der geringen vorhandenen Mengen A kann nach dem in Pat. 135 407 beschriebenen Verfahren ausgeführt werden.

Verfahren zur Darstellung von Farbkörpern aus Halogenoxymethylanthrachinon der Bad. Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 131 405) besteht darin, dass man dieses mit aromatischen Aminen condensirt, zweckmässig unter Zusatz von Natriumacetat. 10 k Bromoxymethylanthrachinon, 10 k entwässertes Natriumacetat und 100 k p-Toluidin werden so lange zum Sieden erhitzt, bis eine weitere Zunahme an Farbstoffbildung nicht mehr nachzuweisen ist. Hierauf verdünnt man mit der dreifachen Menge Alkohol und lässt erkalten, wobei sich der violette Farbkörper krystallisirt ausscheidet. Nach dem Abfiltriren und Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man ihn in Form von dunkelvioletten glänzenden Nadeln, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit blaugrüner, auf Zusatz von Borsäure in blauviolett umschlagender Farbe lösen und in Alkohol mit reinvioletter, in Nitrobenzol mit violettblauer Farbe löslich sind. Das Filtrat liefert durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure einen Farbkörper, dessen Sulfosäure ungebeizte Wolle in wesentlich grünstichigeren und trüberen Tönen anfärbt. — Der Zusatz von Natriumacetat ist nicht unbedingt nothwendig, erhöht aber die Ausbeute an Farbkörper. — Wendet man statt p-Toluidin Anilin an, so erhält man einen sehr ähnlichen Farbkörper, welcher bei der darauffolgenden Sulfirung einen in saurem Bade noch röther violett färbenden Farbstoff liefert. Mit dem gleichen Erfolg lassen sich zur Condensation auch die anderen in derartigen Fällen üblichen aromatischen Amine verwenden; ebenso lässt sich das Bromoxymethylanthrachinon durch das entsprechende, analog darstellbare Chlorderivat ersetzen, dieses ist in Teigform gelb, es löst sich in kalter verdünnter Natronlauge nicht, in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe und Fluorescenz, welch letztere nach Zusatz von Borsäure zunimmt.

Verfahren zur Condensation aromatischer unsulfirter Amidoverbindungen mit den Halogensubstitutionsproducten von amidirten Anthrachinonen bez. Methylanthrachinonen der Bad. Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 131 528) besteht darin, dass man diese Condensation zur Vermeidung von Nebenreactionen unter Zusatz von essigsauren oder kohlensauren Alkalien ausführt. — Beispiel I. 10 k Monoamidomethylanthrachinonmonobromid, 100 k p-Toluidin und 10 k entwässertes Natriumacetat werden 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht; die Schmelze wird prachtvoll violettblau. Man giesst in überschüssige verdünnte Salzsäure, filtrirt den Farbstoff ab und trocknet. Die daraus in üblicher Weise dargestellte Sulfosäure färbt ungebeizte Wolle in leuchtend blauen Tönen an, während der in gleicher Weise ohne Acetat erhaltene Farbstoff nur trübe graue Nüancen liefert. — Ein analoges Resultat erhält man, wenn man in diesem Beispiel statt Natriumacetat Natriumcarbonat zur Anwendung bringt. Man beobachtet dann einen ähnlichen, aber doch etwas geringeren günstigen Einfluss des Salzes auf das Endresultat, vorausgesetzt, dass man die Einwirkungsdauer auf z. B. $1^1/_2$ Stunden (bis successiv genommene Proben das Maximum der Aus-

beute an gewünschtem Farbstoff anzeigen) beschränkt. Desgleichen üben andere Acetate (z. B. Bleiacetat) einen günstigen Einfluss aus. — II. 10 k Monoamidoanthrachinondibromid (Pat. 126 392, J. 1901, 186), 100 k p-Toluidin und 10 k entwässertes Natriumacetat werden 2 bis 3 Stunden gekocht und wie oben aufgearbeitet. Der erhaltene Farbstoff färbt in Form seiner Sulfosäure ungebeizte Wolle in saurem Bade grünstichiger an als derjenige des Beispiels I. Ohne Acetat erhält man auch hier nur einen minderwerthigen grauen Farbstoff. — In der gleichen Weise verfährt man bei Anwendung anderer Halogenamidoanthrachinone. So ersetzt man z. B. obige 10 k Monoamidoanthrachinondibromid durch 10 k eines der Halogendiamidoanthrachinone oder durch 10 k eines der Halogendiamidomethylanthrachinone; die weitere Verarbeitung ist die gleiche.

Verfahren zur Darstellung von blauen bis blaugrünen Farbstoffen der Anthracenreihe derselben Bad. Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 131 873) besteht darin, dass man Methylanthrachinon nitrirt, die erhaltenen Nitroverbindungen durch Reduction in die Amido- oder durch Erhitzen mit aromatischen Aminen in Alphylamidoderivate überführt, diese Amidoverbindungen entweder direct oder nach vorausgegangener Sulfirung mit Halogenen behandelt, die so dargestellten Halogenderivate mit aromatischen Aminen condensirt und die gewonnenen Condensationsproducte dann erforderlichenfalls noch sulfirt. — Beispiel I. 10 Th. Methylanthrachinon werden in der von Römer (Ber. deutsch. 16, 695) angegebenen Weise in Nitro- und hierauf in Amidomethylanthrachinon übergeführt. Die Reduction wird noch zweckmässiger als dort beschrieben mit 5 Th. krystallisirtem Schwefelnatrium und der 120- bis 150fachen Menge Wasser bewirkt. Die Amidoverbindung wird nun der Einwirkung von Halogenen unterworfen, z. B. a in einem geschlossenen Gefäss mit Bromdämpfen behandelt, oder b in wässeriger Suspension mit der etwa dreifachen Menge Brom in der Kälte gerührt, oder c in der zehnfachen Menge Eisessig mit 3 Th. Brom bromirt. — Zur weiteren Umwandlung der so erhaltenen Bromderivate werden 10 Th. des Productes mit 200 Th. p-Toluidin $1^1/_2$ bis 2 Stunden erhitzt. Nach der Abkühlung wird mit 3 Th. Alkohol versetzt und durch Filtriren und Nachwaschen mit Alkohol das Toluidin entfernt. Das zurückbleibende schön krystallisirte Toluid wird in üblicher Weise durch Behandlung mit der 20fachen Menge Monohydrat bei mässiger Temperatur in die Farbstoffsulfosäure übergeführt. — II. 10 Th. Methylanthrachinon werden in 100 bis 150 Th. Schwefelsäure von 66° B. oder Monohydrat gelöst und mit 28 Th. Nitrirsäure (1 Th. HNO_3, 2 Th. H_2SO_4, d. h. mit der für die Einführung von zwei Nitrogruppen theoretisch erforderlichen Menge) versetzt. Nach sechsstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad ist die Nitrirung beendet. Das erhaltene Product ist in concentrirter Schwefelsäure sehr schwer löslich; mit Schwefelsäure und Borsäure auf 250 bis 300° erhitzt, liefert es eine blaue Schmelze. In kaltem Anilin löst es sich mit gelbbrauner Farbe, mit Schwefelnatrium

reducirt liefert es eine in kalter concentrirter Salzsäure leicht lösliche Amidoverbindung. Die weitere Behandlung des Nitrokörpers, d. h. die Reduction, die Bromirung, die Condensation mit aromatischen Aminen und die Sulfirung geschieht wie in Beispiel I beschrieben. — Statt der Bromderivate können auch die Chlorderivate in gleicher Weise verwendet werden; man gelangt zu Farbstoffen mit den gleichen typischen Eigenschaften. Ebenso kann das p-Toluidin durch andere aromatische Amine ersetzt werden, wie z. B. Anilin, α- und β-Naphtylamin u. s. w. — III. Methylanthrachinon wird nach Maassgabe des Beispiels II nitrirt und das erhaltene Nitrirungsproduct mit Eisessig extrahirt. 10 Th. der hierbei zurückbleibenden Nitroverbindung (1.5-Dinitro-β-methylanthrachinon) werden mit 200 Th. p-Toluidin 5 bis 6 Stunden gekocht und nach dem Erkalten mit 600 Th. verdünntem Alkohol erwärmt, bis sämmtliches Toluidin gelöst ist. Man lässt abkühlen und saugt das schön krystallisirte Toluid ab. Das Product löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber, beim Erwärmen mit grünblauer, in 23proc. Oleum mit grüner, in Alkohol mit fuchsinrother, in Anilin mit violetter Farbe. Durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure oder Monohydrat bei 80 bis 100° erhält man eine ungebeizte Wolle in saurem Bade kräftig bordeauxroth färbende, lösliche Sulfosäure. — Statt des reinen 1.5-Dinitromethylanthrachinons kann auch das rohe Nitrirungsproduct angewendet werden. In der gleichen Weise reagirt das Mononitromethylanthrachinon vom Schmelzp. 268 bis 270° (bez. das rohe Mononitromethylanthrachinon, wie es nach Beispiel I erhalten wird). Das daraus erhaltene Toluid bildet rothe Krystalle. Die Sulfosäure dieses Toluids färbt ungebeizte Wolle wesentlich gelber an als die oben beschriebene. In allen Fällen lässt sich das p-Toluidin durch andere aromatische Amine ersetzen. — Zur Ueberführung des aus 1.5-Dinitromethylanthrachinon dargestellten Di-p-toluidomethylanthrachinons in die Halogenverbindung suspendirt man 10 Th. des Toluids in 100 Th. Eisessig und versetzt mit 30 Th. Brom. Nach 1- bis $1^1/_2$stündigem Kochen lässt man erkalten und filtrirt das schwer lösliche Bromid ab. — An Stelle des Toluids kann man auch dessen Sulfosäure mit Halogenen behandeln. — In der gleichen Weise verfährt man zur Darstellung des Bromderivats des aus Mononitromethylanthrachinon gewonnenen Toluids. Wendet man an Stelle von Brom Chlor an, so gelangt man zu analogen Chlorproducten. — Zur Darstellung der Condensationsproducte aus den oben beschriebenen Bromiden (Chloriden) und Aminen werden 10 Th. Bromid (erhalten aus 1.5-Ditoluidomethylanthrachinon) mit 100 Th. p-Toluidin eine Stunde lang zum Sieden erhitzt; alsdann lässt man erkalten und behandelt in üblicher Weise mit Alkohol. Man erhält auf diese Weise ein grünes Pulver. — Statt p-Toluidin kann man auch andere aromatische Amine verwenden; es liefert das aus dem Monotoluidomethylanthrachinon erhaltene Bromid ein Anilid, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer, in Anilin mit blaugrüner, in Nitrobenzol mit grüner Farbe löst.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 132 622) wurde gefunden, dass eine andere Art von Sulfosäuren entsteht, wenn man die Sulfirung unter energischeren Bedingungen ausführt. Die so entstehenden Sulfosäuren weisen einen technisch wichtigen Vortheil gegenüber den Monosulfosäuren auf, indem sie ungebeizte Wolle statt in röthlich-blauen in rein grünblauen Nüancen anfärben, welche zum Unterschied von ersteren auch bei künstlicher Beleuchtung blau bleiben. — Die Sulfirung kann z. B. mit rauchender Schwefelsäure allein oder mit rauchender Schwefelsäure unter Zusatz von Borsäure ausgeführt werden. Z. B. werden 10 k des Condensationsproductes aus Monochlor- bez. Monobrommonoamido-β-methylanthrachinon und p-Toluidin mit 200 k rauchender Schwefelsäure von 30 Proc. SO_3-Gehalt und 10 k entwässerter Borsäure während 2 Stunden bei 100° in einem Kessel gerührt. Die Masse wird in Wasser gegossen und der Farbstoff mittels Kochsalz oder Chlorkalium ausgesalzen. Das so erhaltene Product löst sich in Wasser mit blauer Farbe, die sich auf Zusatz von Natronlauge nicht verändert und durch Salzsäure nach Violett umschlägt. Auf ungebeizter Wolle erhält man in saurem Bade rein grünlichblaue Töne von hervorragender Lichtechtheit. — Die mittels anderer aromatischer Amine aus Monochlor- bez. Monobrommonoamido-β-methylanthrachinon erhaltenen Condensationsproducte liefern, in der oben beschriebenen Weise sulfirt, ganz ähnliche Farbstoffe.

Verfahren zur Darstellung von rothvioletten bis violetten Farbstoffen aus β-Methylanthrachinon derselben Bad. Fabrik (D. R. P. Nr. 132 817) besteht darin, dass man die nach dem Verfahren des Pat. 131 405 erhältlichen Farbkörper durch sulfirende Agentien in wasserlösliche Sulfosäuren überführt. 10 k des Farbkörpers des Pat. 131 405 aus Halogenoxymethylanthrachinon und Anilin werden mit 200 k Schwefelsäuremonohydrat bei gewöhnlicher Temperatur 8 bis 10 Stunden oder bei Wasserbadtemperatur 1 bis 2 Stunden bez. so lange behandelt, bis eine in Wasser gegossene Probe beim Erwärmen vollkommen löslich geworden ist. Man salzt mit Kochsalz oder Chlorkalium aus, filtrirt, wäscht mit Kochsalzlösung nach, presst und trocknet. — Zu dem gleichen Resultat gelangt man, wenn man statt Schwefelsäuremonohydrat rauchende Schwefelsäure von z. B. 30 Proc. SO_3-Gehalt zweckmässig in Gegenwart von Borsäure bei 100 bis 130° verwendet.

Zur Darstellung eines gelben Farbstoffs der Anthracenreihe verschmilzt die Bad. Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 133 686) β-Amidoanthrachinon mit Alkali, mit oder ohne Zusatz eines Oxydationsmittels bei 330 bis 350°, löst die Schmelze unter Luftzutritt in Wasser und entfernt die alkalilöslichen Nebenproducte der Reaction durch Filtriren. 100 k Kalihydrat werden auf 340° erhitzt, worauf in die Schmelze 10 k β-Amidoanthrachinon eingetragen werden. Nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde ist die Reaction beendet. Man löst in 5 hl kochendem Wasser und leitet Luft in die Lösung ein. Der Farbstoff

scheidet sich in Form brauner Kryställchen aus. Man filtrirt und wäscht aus. Zum Reinigen wird er aus Nitrobenzol umkrystallisirt, aus welchem man ihn in Form feiner braungelber Nadeln erhält. — In analoger Weise verfährt man, wenn man unter Zusatz eines Oxydationsmittels arbeitet. Der Farbstoff ist in Alkalien und verdünnten Mineralsäuren unlöslich, er löst sich dagegen in Alkalien bei Gegenwart von Reductionsmitteln zu einer blauen Lösung, die alle typischen Eigenschaften einer Küpe besitzt und als solche auf Baumwolle blaue Färbungen liefert, welche an der Luft in Gelb übergehen. Die Echtheit dieser gelben Färbungen ist eine vollkommene.

Nach dem ferneren D. R. P. Nr. 136 015 hat sich gezeigt, dass der im Pat. 133 686 beschriebene gelbe Farbstoff gleichfalls erhalten werden kann, wenn man β-Amidoanthrachinon der Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid unterwirft. 10 k β-Amidoanthrachinon werden z. B. mit 12 k wasserfreiem, sublimirtem Aluminiumchlorid innig gemischt und in einem eisernen Kessel auf 250 bis 280° erhitzt. Man erhält eine dunkel gefärbte Schmelze, welche bald erstarrt, wodurch der Endpunkt der Reaction zu erkennen ist. Zur Entfernung von überschüssigem Aluminiumchlorid kocht man die erhaltene Masse nach dem Erkalten wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser aus. Der so gewonnene Rohfarbstoff enthält den gelben Farbstoff des Pat. 133 686 in Mischung mit Verunreinigungen, die z. B. dadurch beseitigt werden können, dass man ihn in seine Hydroverbindung überführt. 10 k z. B. der mit Wasser ausgekochten Schmelze werden mit 10 hl Wasser verdünnt und auf 60 bis 80° erwärmt; nun setzt man 20 k Natronlauge 30° B. und 150 k Natriumhydrosulfitlösung 10° B. hinzu und hält die Temperatur 1 Stunde auf 60 bis 80°. Der gelbe Farbstoff ist mit schön blauvioletter Farbe in Lösung gegangen. Man filtrirt und versetzt das Filtrat mit 30 k Natronlauge 30° B. und kühlt ab. Nach einigen Stunden scheidet sich das Natronsalz der Hydroverbindung in Form gut ausgebildeter Nädelchen aus. Man filtrirt und wäscht mit wenig verdünnter Natronlauge. Zur Ueberführung der Hydroverbindung in den Farbstoff kocht man sie mit Wasser unter Einblasen von Luft, wobei sich der Farbstoff in Form von gelben Nadeln ausscheidet. — Der so erhaltene gelbe Farbstoff kann nach den beschriebenen Verfahren zum Färben verwendet werden, auch kann er zum Drucken Verwendung finden.

Zur Darstellung eines blauen Farbstoffs aus $\alpha_1.\alpha_3$-Dinitronaphtalin behandelt die Bad. Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 134 705) dieses, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, bei höherer Temperatur mit Schwefelwasserstoff. 100 k $\alpha_1.\alpha_3$-Dinitronaphtalin werden in einem eisernen Kessel in 2000 k Schwefelsäure von 66° B. aufgelöst und auf 130° erhitzt. Alsdann wird langsam unter stetigem Rühren ein Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es entsteht hierbei vorübergehend Naphtazarinzwischenproduct, welches bei längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff vollständig verschwindet. Eine Probe der erst in Wasser mit schön blauer Farbe löslichen Schmelze

wird nun vollständig unlöslich; dieser Punkt ist nach etwa 8 bis 10 Stunden erreicht. Giesst man die Schmelze alsdann in Wasser, so scheidet sich der neue Farbstoff in Form von blauschwarzen Nädelchen aus. Man filtrirt und wäscht aus. Der so erhaltene Farbstoff kann direct zum Färben verwendet werden. Er färbt ungebeizte Wolle in schönen blauen Tönen an, die mit Kaliumbichromat nachbehandelt in Grün übergehen. Zu demselben Resultat gelangt man, wenn man, statt von $\alpha_1 . \alpha_3$-Dinitronaphtalin auszugehen, in eine auf 130° erhitzte, auf bekannte Weise erhaltene Naphtazarinschmelze Schwefelwasserstoff einleitet.

Farbstoffe der Anthracenreihe. Die Bad. Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 136 097) beschreibt eine Abänderung des Verfahrens der Pat. 121 528 und 120 898 (J. 1901, 175), darin bebestehend, dass man an Stelle der dort verwendeten Halogenverbindungen des reinen 1.5-Diamidoanthrachinons hier die Brom- bez. Chlorderivate der isomeren Diamidoanthrachinone, sei es in isolirter Form, sei es im Gemisch unter einander, oder rohes Tetrabromdiamidoanthrachinon oder Polychlordiamidoanthrachinone mit Ausnahme der gemäss Pat. 120 898 benutzten Polychlordiamidoanthrachinone verwendet. — Beispiel I. 1 Th. 1.8-Diamidoanthrachinonbromid wird in 10 Th. geschmolzenes p-Toluidin unter gutem Umrühren eingetragen und diese Mischung langsam zum Sieden gebracht. Die Schmelze wird erhitzt, bis die anfangs rothe Farbe in blaugrün übergegangen ist und keine weitere Farbenänderung mehr erfolgt. Durch Behandeln der erkalteten Schmelze mit Alkohol wird der Farbstoff in krystallinischer Form abgeschieden. II. 1 Th. 1.5-Diamidoanthrachinonpolychlorid (erhalten nach dem im Pat. 125 094 beschriebenen Verfahren) wird vorsichtig und unter guter Kühlung in 10 Th. Anilin eingetragen; die entstandene braune Lösung wird langsam zum Sieden erhitzt und so lange weiter erhitzt gehalten, bis die Farbe der Schmelze sich nicht mehr ändert. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit 30 Th. gewöhnlichem Alkohol vermischt, aufgekocht und 24 Stunden stehen gelassen; der ausgeschiedene Farbstoff wird abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen; er sei mit A bezeichnet. Das Filtrat wird mit weiteren 30 Th. Alkohol verdünnt und 24 Stunden stehen gelassen; es scheidet sich ein zweiter Farbstoff ab, der mit B bezeichnet sei.

Zur Darstellung von wasserlöslichen Anthracenfarbstoffen werden von der Bad. Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 137 566) Nitroanthrachinonderivate mit Ausnahme der Dinitroanthrachrysondisulfosäure mit Sulfosäuren aromatischer Amine unter Anwendung von Druck auf Temperaturen über 100° erhitzt. — Beispiel I. 1 Th. 1.5-Dinitroanthrachinon wird mit 1 Th. sulfanilsaurem Natron (krystallwasserhaltig) gemischt und unter Zusatz von 5 Th. Wasser im emaillirten Autoclaven während etwa 4 Stunden auf 200° erhitzt, wobei sich ein Druck von etwa 25 Atm. entwickelt. Nach dem Erkalten wird die rothgefärbte Reactionsmasse mit Wasser verdünnt, das

etwa unverändert gebliebene Dinitroanthrachinon abfiltrirt und der Farbstoff aus dem Filtrat mittels Kochsalz gefällt. An Stelle des 1.5-Dinitroanthrachinons können auch dessen Isomere bez. das bei der Nitrirung erhaltene rohe Gemisch derselben Verwendung finden. — II. 1 Th. rohe Mononitroanthrachinonmonosulfosäure (durch Nitriren von Anthrachinonmonosulfosäure erhalten) wird mit 1 Th. sulfanilsaurem Natron (krystallwasserhaltig) und 25 Th. Wasser im Autoclaven auf 200° etwa 4 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten wird der entstandene rothe Farbstoff durch Kochsalz gefällt. — III. 1 Th. rohe Mononitroanthrachinonmonosulfosäure wird mit 1 Th. metanilsaurem Natron (85proc.) und 5 Th. Wasser im Autoclaven etwa 5 Stunden auf 200° erhitzt. Die braune Lösung wird nach dem Erkalten mit Chlorkalium ausgesalzen, der abgeschiedene Farbstoff abfiltrirt, gepresst u. s. w. An Stelle der Sulfanilsäure kann auch Metanilsäure angewendet werden und umgekehrt. Ebenso lassen sich auch andere Amidosulfosäuren der Benzol- und Naphtalinreihe verwerthen. — Bei Anwendung einer niedrigeren Temperatur als 200° muss die Reactionsdauer verlängert werden, bei Temperaturen über 200° ist der Reactionsverlauf ein beschleunigter; in allen Fällen bleiben die Reactionsproducte im Wesentlichen dieselben und zeigen höchstens geringe Differenzen in dem Reinheitsgrad der mit ihnen erzielten Färbungen. — Die so hergestellten Farbstoffe können sowohl für ungebeizte wie auch für mit Metallbeizen präparirte Wolle verwendet werden; auch können die mit denselben auf ungebeizter Wolle erzielten Färbungen durch nachträgliche Behandlung mit Metallsalzen nüancirt werden.

Grüne Farbstoffe der Anthracenreihe. Nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 127 458) sind in einer Reihe von Patentschriften der letzten Jahre eine grosse Anzahl von Alphylidoderivaten des Anthrachinons beschrieben worden, welche, in Form ihrer Sulfosäuren, ungebeizte Wolle in den verschiedensten Nüancen anfärben. Besonders wichtig ist eine Gruppe dieser Körper, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie die Wollfaser in ausserordentlich klaren, reinblauen bis grünen Tönen anfärben. Die Constitution der meisten dieser letzteren Alphylidoderivate ist bekannt. Zum Theil ergibt sie sich direct aus ihrer Bildungsweise (z. B. Chinizaringrün, Pat. 86 150), zum Theil lässt sie sich leicht bestimmen, indem man beispielsweise den Alphylidorest durch Hydroxyl ersetzt. Darnach ist die Nüance von der Constitution abhängig. So färben z. B. die Sulfosäuren des 1.4-Dialphylidoanthrachinons (Chinizaringrün) grün, während die des isomeren 1.5-Dialphylidoanthrachinons roth färben (vgl. Pat. 108 274). Besonders ergibt sich aber auch die allgemeine Regel, dass die erwähnte reinblaue bis grüne Nüance denjenigen Derivaten zukommt, welche in mindestens einem Kern zwei Alphylidogruppen in Para-(1.4-)stellung haben (wie z. B. das Chinizaringrün), oder welche eine Alphylidogruppe in Parastellung zu einer Hydroxylgruppe (z. B. Chinizarinblau, Pat. 86 150) oder zu einer Amidogruppe (Pat. 125 666)

haben. Eine weitere Bestätigung dieser Regel wurde nun gefunden in den Condensationsproducten der 1.5-Dihalogen-α-dinitroanthrachinone:

NO_2 Hl

CO

CO

Hl NO_2

(erhältlich z. B. durch Nitriren des 1.5-Dichlor- bez. Dibromanthrachinons) mit Aminen. Es hat sich nämlich gezeigt, dass die erwähnten Dichlor- bez. Dibromdinitroanthrachinone beim Erhitzen mit aromatischen Aminen sowohl die Nitrogruppen als auch die Halogenatome durch den Alphylaminrest austauschen, und zwar erhält man grüne Farbstoffe, welche durch Ersatz der Alphylidogruppen gegen Hydroxyl das 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinon liefern, wodurch die Constitution der angewendeten Dihalogendinitroanthrachinone bewiesen und zugleich die oben aufgestellte Regel bestätigt wird. Da bei dem vorstehenden Process sämmtliche negativen Gruppen durch Amine substituirt werden, ist es selbstverständlich gleichgültig, welche der oben erwähnten Halogennitroderivate zur Anwendung kommen. Es resultirt in allen Fällen derselbe grüne Farbstoff. — Es werden z.B. 50 k 1.5-Dichlor-4.8-dinitroanthrachinon mit 500 k p-Toluidin so lange gekocht, bis sich die grüne Farbe der Schmelze nicht mehr ändert. Die Schmelze wird in verdünnte Salzsäure gegossen, wobei der Farbkörper in Form von grünen Flocken ausfällt. Er wird filtrirt, getrocknet und aus Pyridin umkrystallisirt, woraus er sich in dunklen Krystallen abscheidet. Die Reaction verläuft völlig analog, wenn man an Stelle des p-Toluidins andere primäre aromatische Amine oder an Stelle des 1.5-Dichlor-4.8-dinitroanthrachinons andere p-Dihalogendinitroanthrachinone verwendet. Durch Sulfirung dieser Producte erhält man werthvolle grüne Wollfarbstoffe.

Ferneres Zusatzpat. (D. R. P. Nr. 127459). Ersetzt man im Pat. 127458 die dort verwendeten 4.8-Dinitro-1.5-dihalogenanthrachinone durch die 4.5-Dinitro-1.8-dihalogenanthrachinone (erhältlich durch Nitriren der 1.8-Dihalogenanthrachinone), so werden ebenfalls sämmtliche negativen Gruppen gegen Alphylidoreste ausgetauscht unter Bildung von Farbstoffen, welche, wie aus der Constitutionsformel ohne Weiteres hervorgeht, identisch sind mit den Farbstoffen des Pat. 127458.

Ferneres Zusatzpat. (D. R. P. Nr. 131724) betrifft die Abänderung des durch Pat. 107730 geschützten Verfahrens zur Darstellung von stickstoffhaltigen Farbstoffen der Anthracenreihe, darin bestehend, dass man statt der dort verwendeten Bromanthrachinone das im Pat. 107721 als „leicht lösliche Beimengungen" beschriebene Bromanthrachinon mit aromatischen Aminen condensirt. Man kocht z. B. 10 k des oben er-

wähnten Bromanthrachinons mit 100 k Anilin, bis die Lösung eine grüne Farbe angenommen hat, was nach etwa 7 bis 10 Stunden der Fall ist. Die Schmelze wird in bekannter Weise durch Eingiessen in verdünnte Salzsäure aufgearbeitet. — Vollständig analog verläuft die Condensation des oben erwähnten Bromanthrachinons mit den anderen aromatischen Aminen. Die Sulfirung der oben erwähnten Producte vollzieht sich in derselben Weise, wie es im Hauptpatent beschrieben ist. — 10 k des nach Beispiel I erhältlichen Productes werden mit 100 k Schwefelsäuremonohydrat im Wasserbad erwärmt, bis eine herausgenommene Probe in heissem Wasser löslich ist. Die Aufarbeitung der Schmelze geschieht in bekannter Weise durch Eingiessen in Eiswasser und Aussalzen. Der so erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte und chromgebeizte Wolle in gelbgrünen Tönen. — Analog erhält man die Sulfosäuren aus den anderen gemäss Beispiel I erhältlichen Producten.

Stickstoffhaltige Farbstoffe der Anthracenreihe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 127 439). Nach Pat. 127 532 wird bei Einwirkung von primären aromatischen Aminen auf Dibromerythrooxyantrachinon

OH, CO, Br, CO, Br

zunächst das in α-Stellung befindliche Bromatom gegen den Alphylidorest ausgetauscht im Gegensatz zu anderen in Purpurinstellung substituirten Anthrachinonderivaten, wie Purpurin, Bromchinizarin u. s. w., wo zunächst das in β-Stellung befindliche negative Radical ersetzt wird. Es wird nun gefunden, dass, wenn man Amine auf Nitrobromerythrooxyanthrachinon von der Constitution:

OH, CO, Br, CO, NO_2

einwirken lässt, die Condensation in gleichem Sinne verläuft, wie bei dem Dibromerythrooxyanthrachinon. Es wird auch hier zunächst das in α-Stellung befindliche negative Radical (die Nitrogruppe) gegen den Alphylidorest ausgetauscht und man gelangt zu den gleichen blauen Farbstoffen, wie bei Behandlung von Dibromerythrooxyanthrachinon mit Aminen. Bei weiterer Einwirkung von Aminen wird auch die Hydroxyl-

gruppe substituirt, wobei man grüne Farbstoffe erhält. Das zur Anwendung kommende Nitrobromerythrooxyanthrachinon erhält man aus der Nitroerythrooxyanthrachinonsulfosäure (Pat. 127 438) durch Behandlung mit Brom. Man erhitzt z. B. 10 k Nitroerythrooxyanthrachinonsulfosäure mit 5 k Brom und 200 k Wasser 8 Stunden im Autoclaven auf 120°. Das Nitrobromerythrooxyanthrachinon scheidet sich aus und kann durch Umkrystallisiren aus Eisessig rein erhalten werden. Es bildet hellgelbe glänzende Nadeln. Das Verfahren zur Darstellung der blauen Farbstoffe vollzieht sich in der gleichen Weise, wie es im Pat. 127 532 beschrieben ist. Man erwärmt z. B. 10 k Nitrobromerythrooxyanthrachinon mit 100 k p-Toluidin auf 80 bis 100°, bis sich eine Probe der Schmelze in Chloroform mit schön blauer Farbe löst. Die Aufarbeitung der Schmelze geschieht in der üblichen Weise. Der Farbstoff ist identisch mit dem nach Pat. 127 532 erhaltenen. Die Darstellung des grünen Farbstoffs geschieht in der Weise, dass man die Einwirkung der Amine auf das Nitrobromerythrooxyanthrachinon, zweckmässig unter Zusatz von Borsäure, so lange fortsetzt, bis sich eine Probe der Schmelze grün in Chloroform löst.

Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Derivaten der Naphtalinreihe der Farbenfabriken vorm. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 127 766) besteht darin, dass man Naphtopurpurin (1.2.4-Trioxynaphtochinon) mit primären aromatischen Aminen condensirt. — Beispiel I. 10 k Naphtopurpurin trägt man unter Umrühren in 100 k Anilin ein und erhitzt das Ganze so lange auf 120 bis 130°, bis die anfangs gelbrothe Lösung der Schmelze in Anilin in eine violettrothe übergegangen ist, was in kurzer Zeit der Fall ist. Beim Abkühlen erstarrt die Schmelze zu einem Krystallkuchen, aus welchem das Condensationsproduct durch Absaugen von der blauviolett gefärbten Mutterlauge getrennt wird, welche geringe Mengen des in dem folgenden Beispiel beschriebenen violettblauen Condensationsproductes enthält. Durch Umkrystallisiren aus Anilin, Pyridin, Nitrobenzol und anderen organischen Lösungsmitteln, in welchen es schwer löslich ist, kann das erstgenannte Product rein erhalten werden. So krystallisirt es aus Anilin in rothbraunen, prächtig grünglänzenden Nadeln oder Tafeln, die sich in Anilin mit rother, in Pyridin und Chloroform mit gelbrother Farbe lösen. Das Product ist wahrscheinlich das Monoanilid des Naphtopurpurins. — II. 10 k Naphtopurpurin trägt man unter Umrühren in 100 k Anilin ein, setzt 20 k salzsaures Anilin zu und erhitzt das Ganze so lange auf 120 bis 145°, bis die anfangs gelbrothe Farbe der Lösung in eine violettblaue übergegangen ist, was nach 1 bis 3 Stunden der Fall ist. Man giesst hierauf die erkaltete Schmelze in verdünnte Salzsäure, filtrirt den dunkel gefärbten Niederschlag ab, wäscht säurefrei und trocknet. Durch Umkrystallisiren aus Anilin, Pyridin oder Nitrobenzol erhält man kleine, bronzefarbene Nadeln oder Prismen. Das Product besteht wahrscheinlich aus dem Dianilidonaphtopurpurin. — Bei der be-

schriebenen Operation entsteht als primäres Reactionsproduct auch das im Beispiel I als Hauptproduct auftretende Monoanilid, sowie ein in Anilin mit dunkelgrüner Farbe lösliches Condensationsproduct in untergeordneter Menge. — III. 10 k Naphtopurpurin trägt man unter Umrühren in 100 k geschmolzenes p-Toluidin ein, setzt 20 k salzsaures p-Toluidin zu und erhitzt das Ganze unter stetem Umrühren auf 120 bis 145°, bis eine herausgenommene Probe der anfangs gelbrothen, dann violettrothen Schmelze sich mit indigblauer Farbe in Anilin löst. Man giesst die erkaltete Schmelze in erwärmte verdünnte Salzsäure, filtrirt, wäscht säurefrei und trocknet. Durch Umkrystallisiren aus Nitrobenzol, Anilin oder Pyridin wird das Condensationsproduct in bronzeglänzenden, dunklen Kryställchen erhalten. Das Product stellt wahrscheinlich das Di-p-toluidonaphtopurpurin dar. — Auch ohne Zusatz von salzsaurem p-Toluidin erhält man zunächst eine violettrothe Schmelze, die beim Erkalten das in Anilin mit rother Farbe lösliche Mono-p-toluid auskrystallisiren lässt, während bei längerer Einwirkungsdauer das in Anilin mit indigblauer Farbe lösliche Di-p-toluid gebildet wird. Nebenbei entsteht bei dieser Operation in geringerer Menge ein in Anilin sehr schwer mit schön dunkelgrüner Farbe lösliches Condensationsproduct, welches bei der nach dem folgenden Beispiel geführten Operation als Hauptproduct entsteht. — IV. 10 k Naphtopurpurin oder 20 k des nach III erhaltenen Di-p-toluids trägt man unter Umrühren in 100 k geschmolzenes p-Toluidin ein, setzt 10 k Borsäure zu und erhitzt das Ganze mehrere Stunden auf 160 bis 170°, wobei die anfangs klare, violettblaue Farbe der Schmelze einer dunklen, blaugrünen Platz macht. Wenn keine Aenderung der Lösungsfarbe in Anilin mehr eintritt, lässt man auf 60 bis 70° erkalten, giesst die Schmelze in erwärmte, verdünnte Salzsäure, filtrirt, wäscht säurefrei und trocknet. Das fast schwarz gefärbte Condensationsproduct wird durch Umkrystallisiren aus Anilin in bronzeglänzenden, rothbraunen, unter dem Mikroskop tiefblauen weichen Prismen erhalten, die sich sehr schwer in Anilin, Pyridin und Chloroform mit russischgrüner Farbe lösen. — Die Sulfirung wird erläutert durch folgendes Beispiel V. 10 k des nach III hergestellten Di-p-toluids werden in 50 k Schwefelsäuremonohydrat eingetragen, die Schmelze auf 40 bis 50° erwärmt und so lange auf dieser Temperatur erhalten, bis eine herausgenommene Probe völlig wasserlöslich geworden ist. Man giesst die Schmelze in 5 hl kaltes Wasser und salzt den Farbstoff mit Kochsalz aus. Man erhält so eine dunkle Paste, in Wasser völlig löslich mit violettblauer Farbe, die auf Zusatz von etwas wässerigem Alkali in ein klares Grünblau übergeht. Der Farbstoff färbt ungebeizte Wolle in saurem Bade in schönen, violettblauen bis violettschwarzen Tönen, chromgebeizte in schönen grünblauen bis schwarzblauen Tönen an. — Analoge Producte erhält man, wenn man anstatt des p-Toluidins andere aromatische Amine mit Naphtopurpurin condensirt. — Die mit den so gewonnenen Sulfosäuren erhaltenen Töne sind aus folgender Aufstellung ersichtlich.

Farbstoff aus:	Färbung auf ungebeizter Wolle	Färbung auf chromgebeizter Wolle
Naphtopurpurinmonoanilid	bordeauxroth bis braun	braun bis braunschwarz
Naphtopurpurindianilid	violettblau bis violettblauschwarz	blau bis blauschwarz
Naphtopurpurindi-p-toluid	violettblau bis violettblauschwarz	grünblau bis grünlich blauschwarz
grünem Condensationsproduct von Naphtopurpurin + p-Toluidin	grün bis schwarzgrün	grün bis schwarzgrün
Naphtopurpurinmono-m-xylidid	bordeauxroth bis schwarzbraun	braun bis braunschwarz
Naphtopurpurindi-m-xylidid	violettblau bis violettschwarz	blau bis blauschwarz
Naphtopurpurinmono-α-naphtalid	violettroth bis rothbraun	braun bis schwarzbraun
Naphtopurpurindi-α-naphtalid	violettblau bis violettblauschwarz	blau bis blauschwarz

Grüne Farbstoffe der Anthracenreihe derselben Farbenfabriken von Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 127 495). Behandelt man die z. B. nach Pat. 127 458 erhältlichen α-Tetraalphylidoanthrachinone gemäss dem Verfahren des Hauptpat. 84 509 mit Sulfirungsmitteln, so gelangt man zu werthvollen Farbstoffsulfosäuren, welche ungebeizte und chromgebeizte Wolle in schönen grünen Tönen anfärben. 50 k α-Tetra-p-toluidoanthrachinon werden mit 500 k Schwefelsäuremonohydrat bei 80 bis 100° behandelt, bis eine herausgenommene Probe wasserlöslich geworden ist. Die entstandene Sulfosäure wird in Wasser gegossen und mit Kochsalz ausgesalzen. Die Sulfosäure färbt ungebeizte und chromgebeizte Wolle in schönen grünen Tönen an. — Analog verläuft die Reaction, wenn man an Stelle des Toluidinderivates andere α-Tetraalphylidoderivate sulfirt.

Alphylidoanthrachinonsulfosäuren der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 137 078). Bei Condensation der Purpurinsulfosäure mit aromatischen Aminen nach Pat. 86 539 nimmt man zur Vermeidung der Abspaltung der Sulfogruppe die Condensation bei niedrigeren Temperaturen, zweckmässig nicht über 120° vor. — 10 k Purpurinsulfosäure werden z. B. in 100 k geschmolzenes p-Toluidin eingetragen, 10 k Borsäure zugesetzt und das Ganze unter Umrühren auf 90 bis 120° erhitzt. Hierbei geht die anfangs gelbrothe Farbe der Schmelze zuerst in Rothviolett, dann in Blauviolett über. Wenn die Purpurinsulfosäure verschwunden ist, giesst man die Schmelze in verdünnte Salzsäure, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht säurefrei und trocknet. Man erhält so das Condensationsproduct in Form eines dunkel-

blauen Pulvers, welches man durch Umkrystallisiren, z. B. aus Anilin, rein als dunkelblaue Nadeln oder Prismen erhält, die sich in Anilin, Pyridin u. s. w. mit blauer, in Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen und das p-Toluidinsalz der neuen Farbstoffsulfosäure sind. Durch Erwärmen des genannten p-Toluidinsalzes mit verdünnter Sodalösung geht das Salz in Lösung, wobei p-Toluidin ausgetrieben wird. Aus obiger Lösung kann nach dem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure das Natronsalz des Farbstoffs durch Aussalzen gewonnen werden. Es stellt in feuchtem Zustande eine dunkelblaue Paste, getrocknet ein indigoblaues, kupferglänzendes Pulver dar, das in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich ist. Auf Zusatz von Natronlauge wird diese Lösung violett, mit einem Ueberschuss reinblau. Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade in klaren blauen Tönen an, die durch Nachchromiren in ein echtes Grün übergehen. Thonerdegebeizte Wolle wird reinblau, chromgebeizte Wolle grünblau angefärbt. Die Färbungen sind von grosser Lichtechtheit. — Analoge Verbindungen werden erhalten, wenn man zur Condensation statt des p-Toluidins andere aromatische Amine verwendet. An Stelle der Borsäure können natürlich auch die anderen im Pat. 86 150 genannten Condensationsmittel Verwendung finden.

Thioharnstoffsulfosäuren der Naphtalinreihe. Dieselben Farbenfabriken vorm. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 123 886) geben eine Abänderung des Verfahrens des Hauptpat. 122 286 (J. 1901, 70) zur Darstellung von freie Hydroxylgruppen enthaltenden Thioharnstoffen der Naphtalinreihe, darin bestehend, dass man behufs Gewinnung unsymmetrischer Thioharnstoffsulfosäuren der Naphtalinreihe an Stelle der dort verwendeten Amidonaphtolsulfosäuren hier ein Gemisch zweier dieser Substanzen in molecularen Mengenverhältnissen mit Schwefelkohlenstoff behandelt. — Beispiel I. Ein Gemisch von 12 k β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure und 12 k β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure wird unter Zugabe von so viel Soda, dass die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt, in 150 bis 200 *l* Wasser aufgelöst und diese Lösung mit etwa 200 *l* Alkohol und 20 bis 25 k Schwefelkohlenstoff versetzt. Es werden noch 400 bis 500 g Schwefelpulver zugefügt und am Rückflusskühler so lange zum Sieden erhitzt, bis die anfangs reichlich eintretende Schwefelwasserstoffentwickelung nachlässt und bis eine herausgenommene Probe nach dem Verdampfen des Alkohols und Schwefelkohlenstoffs sich in kalter verdünnter Salzsäure bis auf geringe Mengen Schwefel klar auflöst und keine Diazoverbindung mehr liefert. Es wird nun aus der ganzen Menge der Alkohol und überschüssige Schwefelkohlenstoff abdestillirt und von ausgeschiedenem Schwefel abfiltrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich die Thiocarbonyldioxydinaphtylamindisulfosäure auf Zusatz von Kochsalz in krystallinischer Form ab. Durch Wiederaufnahme in Wasser, in dem sie leicht löslich ist, und Wiederaussalzen mit Kochsalz wird die Säure in Form rein weisser Blättchen erhalten. Der so hergestellten gemischten Thioharnstoffsulfosäure kommt die Constitution:

$$SO_3H-C_{10}H_5(OH)-NH-CS-NH-C_{10}H_5(OH)-SO_3H$$

zu; sie ist identisch mit der nach dem Verfahren des Pat. 123 693 durch Einwirkung von Thiophosgen auf das Gemisch gleicher Molecüle der β_1-Amido-α_3 naphtol-β_4-sulfosäure und der β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure erhaltenen Säure. — II. Ein aus 12 k β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure und 12 k α_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure bestehendes Gemisch wird mit 150 bis 200 *l* warmem Wasser angerührt und durch Zugabe von so viel Soda, dass die Lösung schwach alkalisch reagirt, in Lösung gebracht. Es werden dann weiter etwa 200 *l* Alkohol, 20 bis 25 k Schwefelkohlenstoff und 400 bis 500 g Schwefelpulver zugefügt und am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Es entweicht reichlich Schwefelwasserstoff. Sobald die Entwickelung dieses Gases nachlässt und eine herausgenommene Probe nach dem Verdampfen des Alkohols und Schwefelkohlenstoffs sich in kalter verdünnter Salzsäure bis auf geringe Mengen Schwefel klar auflöst und keine Diazoverbindung mehr liefert, wird aus der ganzen Menge der Alkohol und überschüssige Schwefelkohlenstoff abdestillirt und von ausgeschiedenem Schwefel abfiltrirt. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und mit Kochsalz ausgesalzen. Die gemischte Thioharnstoffsulfosäure wird abfiltrirt und gepresst. Zwecks weiterer Reinigung wird dieselbe mit kaltem Wasser wieder in Lösung gebracht, filtrirt und aus dem Filtrat von Neuem durch Zusatz von Kochsalz abgeschieden, abfiltrirt, gepresst und getrocknet.

Verfahren zur Darstellung von 1.4-Diamidoanthrachinon der Farbenfabriken vorm. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 135 561) besteht darin, dass man das im Pat. 125 391 beschriebene 1.4-Nitroamidoanthrachinon mit Reductionsmitteln behandelt. — 10 k 1.4-Nitroamidoanthrachinon werden in 4 hl Wasser fein zertheilt und mit einer Lösung von 20 k 70proc. Schwefelnatrium und 20 k Natronlauge von 30° B. erwärmt. Unter intermediärer Bildung des Hydroxylaminderivates geht der Nitroamidokörper mit grüner Farbe in Lösung, worauf sich die Diamidoverbindung bald als brauner krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Dieser wird abfiltrirt, gewaschen und kann durch Umlösen in verdünnter Salzsäure und Wiederausfällen mit Alkali gereinigt werden. Das so erhaltene 1.4-Diamidoanthrachinon ist in kaltem Wasser kaum, etwas leichter in heissem Wasser mit violettrother Farbe löslich. Ziemlich leicht löslich ist es in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Pyridin und Anilin mit rothvioletter Farbe. Aus Anilin krystallisirt es in grossen dunkelvioletten, bronzeglänzenden Krystallen, welche Krystallanilin enthalten. — Der Körper besitzt ziemlich stark

basische Eigenschaften und löst sich in verdünnter Salzsäure fast farblos auf. Beim Erhitzen mit Natriumnitrit und concentrirter Schwefelsäure erhält man Chinizarin, wodurch die Constitution als 1.4-Diamidoanthrachinon bewiesen ist.

Verfahren zum Ersatz einer oder beider Sulfogruppen der 2.6-Anthrachinondisulfosäure durch Amidogruppen der Farbenfabriken vorm. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 135 634) besteht darin, dass diese Disulfosäure mit Ammoniak unter Druck auf höhere Temperaturen erhitzt wird. — Beispiel I. Zur Darstellung von 2.6-Amidoanthrachinonsulfosäure werden 20 k 2.6-anthrachinondisulfosaures Natron mit 2 hl Wasser und 1 hl 20proc. wässerigem Ammoniak 5 Stunden auf 190° im Autoclaven erhitzt. Die rothbraune ammoniakalische Lösung wird von geringen Mengen etwa entstandenen 2.6-Diamidoanthrachinons abfiltrirt und aus der filtrirten Lösung die 2.6-Amidoanthrachinonsulfosäure durch überschüssige verdünnte Schwefelsäure ausgefällt. Zwecks Reinigung wird das so erhaltene Rohproduct in Sodalösung gelöst, filtrirt, mit Kochsalzlösung gefällt und das so gewonnene Natronsalz mit Kochsalzlösung ausgewaschen, abgesaugt und getrocknet. Aus dem Natronsalz kann man die freie Sulfosäure durch Fällen mit verdünnter Schwefelsäure als ein schwach röthlich gefärbtes, in angesäuertem Wasser sehr schwer lösliches Pulver erhalten. Es unterscheidet sich von der durch Sulfoniren des β-Amidoanthrachinons dargestellten β-Amidoanthrachinonsulfosäure dadurch, dass es schwerer löslich ist, sich in Natronlauge rothbraun löst und Wolle in saurem Bade orange färbt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich gelbbraun. — II. Zur Darstellung von 2.6-Diamidoanthrachinon werden 20 k 2.6-anthrachinondisulfosaures Natron mit 1 hl Wasser und 3 hl 20proc. wässerigem Ammoniak 8 Stunden auf 190° im Autoclaven erhitzt. Nach dem Erkalten hat sich das 2.6-Diamidoanthrachinon krystallisirt abgeschieden. Durch Auswaschen mit heissem Wasser wird es in fast reinem Zustande gewonnen. Aus siedendem Pyridin, das mit heissem Wasser versetzt wird, krystallisirt der rothbraune Körper in feinen Prismen und schmilzt dann zwischen 310 und 320° unter Dunkelfärbung. Mit concentrirten Mineralsäuren bildet er Salze, die durch Alkali, anscheinend aber nicht beim Verdünnen mit Wasser, zerlegt werden.

Verfahren zur Herstellung blauer Säurefarbstoffe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 125 577) besteht darin, dass man β-Dinaphtyl-m-phenylendiamin mit Tetraalkyldiamidobenzophenonen unter Mitwirkung von Schwefelsäure condensirt und die entstandenen Condensationsproducte weiter sulfurirt. — Es werden z. B. 268 Th. Tetramethyldiamidobenzophenon, 360 Th. β-Dinaphtyl-m-phenylendiamin mit 900 Th. Holzgeist und 2400 Th. concentrirter Schwefelsäure etwa 48 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Das in Wasser gegossene blaue Condensationsproduct wird abgesaugt und getrocknet. Das Product ändert mit Ammoniak

seine Farbe nicht, wohl aber mit concentrirter Natronlauge, wodurch braunschwarze Flocken abgeschieden werden. Durch Umlösen aus concentrirter Salzsäure oder Alkohol und Salzsäure kann es weiter gereinigt werden. Das Condensationsproduct löst sich ziemlich schwer in Alkohol mit blauer Farbe; in concentrirter Salzsäure löst es sich leicht mit rothbrauner Farbe auf und wird durch Wasserzusatz in Form eines blauen sandigen Pulvers gefällt; Ammoniak ändert die blaue Farbe nicht, concentrirte Natronlauge bewirkt beim Erwärmen Abscheidung brauner Flocken, die in Aether unlöslich sind. Zur Weitersulfurirung werden 70 Th. des Condensationsproductes unter guter Eiskühlung in etwa 400 Th. 7proc. Oleum bei etwa 0° eingetragen; man kann auch in Monohydrat lösen und concentrirteres Oleum allmählich nachfliessen lassen. Sobald eine Probe in Ammoniak löslich ist, wird auf Eis gegossen. Das Sulfosalz wird in üblicher Weise durch Neutralisiren mit Soda ausgefällt. Durch Umlösen und Ausfällen mit Wasser kann es leicht rein erhalten werden. Er stellt ein blaues Pulver dar, das sich in Wasser leicht löst und durch Kochsalz leicht ausgesalzen wird; Salzsäure bewirkt Fällung der Farbsäure in Form grünlich blauer Flocken. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit rothbrauner Farbe. — In derselben Weise lässt sich aus Tetraäthyldiamidobenzophenon und β-Dinaphtyl-m-phenylendiamin ein Condensationsproduct und hieraus ein Säurefarbstoff erhalten, die in allen Eigenschaften den entsprechenden Producten aus Tetramethyldiamidobenzophenon gleichen, so dass charakteristische neue Merkmale dafür nicht anzugeben sind.

Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 130458) besteht darin, dass man die durch auf einander folgendes Nitriren und Reduciren der nach Pat. 77818 aus Dinitroanthrachinon dargestellten Dimethoxyanthrachinone erhältlichen Diamidodimethoxyanthrachinone mit aromatischen Aminen, insbesondere Anilin und p-Toluidin, in Gegenwart von Borsäure erhitzt. 60 k Diamidodimethoxyanthrachinon werden mit 180 k Anilin und 20 k Borsäure bei 150 bis 160° verschmolzen, bis die rothe Farbe der Lösung in eine grünstichig blaue übergegangen ist. Die Schmelze wird zur Entfernung des Anilins mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht. Das Condensationsproduct bleibt als tiefblauer Niederschlag zurück. Dieser löst sich in indifferenten Lösungsmitteln mit grünstichig blauer Farbe; Zusatz von Natronlauge verändert die Farbe nicht. — Zur Darstellung der Sulfosäure werden 50 k des trockenen Condensationsproductes in 300 k Schwefelsäure von 66° B. eingetragen und die erhaltene Lösung so lange erwärmt, bis eine in Wasser gegossene Probe in verdünntem Alkali vollständig löslich ist. Die Schmelze wird alsdann in Kochsalzlösung gegossen, der gebildete dunkelblaue Niederschlag abfiltrirt und in bekannter Weise durch Umlösen gereinigt. Der Farbstoff ist im trockenen Zustande ein dunkelblaues Pulver, das sich in Wasser mit rein blauer Farbe löst. Auf Wolle im sauren Bade werden blaue bis blauschwarze

Töne erzielt. — 60 k Diamidodimethoxyanthrachinon werden mit 180 k p-Toluidin und 25 k Borsäure bei 130° so lange erhitzt, bis kein unverändertes Ausgangsmaterial mehr nachzuweisen ist. Die Schmelze wird dann mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und der vom p-Toluidin befreite Rückstand getrocknet. Das erhaltene bronzeglänzende Pulver löst sich ausserordentlich leicht in Pyridin mit grünblauer Farbe; in Alkohol ist es schwer löslich, die Farbe der Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge nicht verändert. — Zur Darstellung der Sulfosäuren werden 50 k des Condensationsproductes in 500 k Schwefelsäure von 66° B. eingetragen und die Mischung so lange auf etwa 50° erhitzt, bis eine Probe in essigsaurem Natron vollkommen löslich ist. Die weitere Verarbeitung geschieht wie oben beschrieben. Der Farbstoff gleicht in allen seinen Eigenschaften dem betreffenden Anilinderivat.

Verfahren zur Darstellung von Tetramidoanthrachinonsulfosäuren derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 135 409) besteht darin, dass man die aus den Dinitrodiamidoanthrachinonen erhältlichen Hydroxylaminderivate mit schwefligsauren Alkalien erhitzt. — Zur Darstellung der Hydroxylaminderivate werden z. B. 20 k Dinitroamidoanthrachinon, erhalten durch Nitriren von roher Diamidoanthrachinonoxaminsäure und nachträgliches Abspalten der Acylgruppe, in 200 k rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt unter Rühren eingetragen und die Mischung so lange auf etwa 80° erhitzt, bis eine Probe in verdünntem Alkali vollkommen löslich ist. Die Masse wird in Eiswasser gegossen, der gebildete Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen. Die so erhaltene etwa 20proc. Paste wird mit dem gleichen Gewicht Natriumbisulfitlösung von 40° B. so lange gekocht, bis unverändertes Ausgangsmaterial nicht mehr nachweisbar ist. Die Reactionsmasse wird dann mit verdünnter Salzsäure versetzt, der Niederschlag abfiltrirt und durch Umlösen gereinigt. Der Farbstoff hat die im Pat. 126 804 (J. 1901, 170) angegebenen Eigenschaften. An Stelle von Natriumbisulfit können andere saure oder neutrale Salze der schwefligen Säure benutzt werden.

Verfahren zur Darstellung alkylirter und aralkylirter Auramine derselben Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 136 616) besteht darin, dass man Auraminbase (Tetraalkyl-p-diamidobenzophenonimid) unter Zusatz eines Säure bindenden Mittels in der Wärme mit einem Aequivalant Halogenalkyl oder Halogenarakyl behandelt. — Beispiel I. 10 Th. Auraminbase werden in 20 Th. heissem Benzol gelöst; man trägt hierauf 5 Th. Zink- oder Quecksilberoxyd ein und lässt unter Rühren 5,9 Th. Aethyljodid zufliessen. Sobald alles gut gemischt ist, wird zum Sieden erhitzt; nachdem etwa 1/2 Stunde lang am Rückflusskühler unter Rühren gekocht wurde, lässt man erkalten, verdünnt mit Benzol und saugt von dem unlöslich Gebliebenen ab. Das Filtrat hinterlässt nach dem Abdestilliren ein gelbes Oel, das beim Abkühlen alsbald krystallinisch erstarrt. Das so erhältliche Aethylauramin krystallisirt aus Alkohol in dünnen,

spitz abgeschnittenen, farblosen Prismen, die bei 130 bis 131° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Aether, wird hingegen von heissem Sprit oder Chloroform leicht gelöst. Die Salze sind nur schwer in krystallisirter Form zu erhalten. Es färbt mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle rein gelb mit grünem Stich. — II. 10 Th. Auraminbase werden in 30 Th. heissem Xylol gelöst; hierauf versetzt man die Lösung mit 5 Th. gebrannter Magnesia und gibt weiter unter ständigem Rühren allmählich 4,8 Th. Benzylchlorid hinzu. Wenn innige Mischung eingetreten ist, steigert man die Temperatur auf 130° und lässt noch etwa $^1/_2$ Stunde rühren; nachher wird abgekühlt und endlich von dem ungelöst Gebliebenen abgesaugt. Aus der Xylollösung krystallisirt beim Eindampfen die reine Base aus. Benzylauramin krystallisirt aus Sprit in farblosen Prismen, die bei 116° schmelzen. Es wird von Chloroform und heissem Sprit ziemlich leicht gelöst, ist unlöslich in Wasser und schwer löslich in Aether. Es bildet mit Mineralsäuren gut charakterisirte Salze und färbt gebeizte Baumwolle in derselben Nüance wie Auramin. Die Färbungen sind seif- und sodaechter als die mit Auramin erhaltenen. — Bei der Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren und Reductionsmitteln zeigen die Alkyl- bez. Aralkylauramine dasselbe Verhalten wie Auramin.

Lackbildende Ketonfarbstoffe. M. Lange (D. R. P. Nr. 129 035) beschreibt eine Abänderung des Verfahrens nach Pat. 126 199 zur Darstellung lackbildender Ketonfarbstoffe aus 1.8-Dioxynaphtalin, dadurch gekennzeichnet, dass die Monocarbonsäureester des 1.8-Dioxynaphtalins mit einem Condensationsmittel wie Chlorzink oder ähnlich wirkenden Substanzen erhitzt werden. — 10 k Diacetyldioxynaphtalin (Ann. 247, 359) werden in 20 k Nitrobenzol oder einem anderen geeigneten Mittel gelöst, mit etwa 10 k Chlorzink versetzt und bis zur Beendigung der Umlagerung auf 140 bis 150° erhitzt. Die in den Reagentien vorhandene Feuchtigkeit genügt gewöhnlich, um die intermediär entstehende Monoacetylverbindung des Dioxyacetonaphtons zu verseifen. Man treibt das Nitrobenzol mit Wasserdampf ab und verarbeitet das Dioxyacetonaphton, wie in dem Pat. 126 199 angegeben. — 10 k Dibenzoyldioxynaphtalin Schmelzp. 174/175° (erhalten durch Benzoyliren von 1.8-Dioxynaphtalin in Pyridinlösung mit 2 Mol. Benzoylchlorid) werden in 20 k Nitrobenzol gelöst, mit 10 k Chlorzink versetzt und bis zur Beendigung der Umlagerung auf 140 bis 150° erhitzt. Die Aufarbeitung geschieht wie im vorigen Beispiel.

Das fernere Zusatzpat. (D. R. P. Nr. 129 036), betr. die Abänderung des Verfahrens nach Pat. 126 199 zur Darstellung lackbildender Ketonfarbstoffe aus 1.8-Dioxynaphtalin, ist dadurch gekennzeichnet, dass 1.8-Dioxynaphtalin mit Trichloriden vom Typus $R - CCl_3$ bei Gegenwart von Wasser condensirt wird. 16 k 1.8-Dioxynaphtalin werden in 50 k verdünntem Alkohol gelöst und in die Lösung 20 k Benzotrichlorid eingetragen. Man erhitzt einige Stunden am Rückflusskühler, bis die Reaction beendet ist, und erhält so das Dioxybenzonaphton,

welches man, wie im Pat. 126 199 angegeben, reinigt. — 16 k 1.8-Dioxynaphtalin werden mit 50 k verdünntem Alkohol und 12 k Methylchloroform CH_3CCl_3 im geschlossenen Gefäss auf 140 bis 150° erhitzt. Das Dioxyacetonaphton wird wie üblich gereinigt.

Farbstoffe der Naphtaacridinreihe. F. Ullmann (D. R. P. Nr. 127 586) hat das Verfahren nach Pat. 108 273 dahin ergänzt, dass man an Stelle der darin erwähnten Condensationsproducte aus 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Diamin die Benzylidenverbindungen (1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Diamin) mit β-Naphtol in Acridinderivate überführt. 10 Th. Benzyliden-m-toluylendiamin werden in 8 Th. geschmolzenes β-Naphtol eingetragen und kurze Zeit bis auf schliesslich 180 bis 190° erhitzt. Die gelbrothe Masse erstarrt plötzlich; sie lässt sich nach dem Erkalten pulvern, und wenn sie mit Alkohol so lange extrahirt wird, bis der Alkohol nur noch schwach gefärbt bleibt, so hinterbleibt die farblose Leukoverbindung, die nach bekannten Methoden in den Farbstoff übergeführt werden kann. Der erhaltene Farbstoff ist identisch mit dem nach dem Verfahren des Pat. 108 273 aus Tetraamidoditolylphenylmethan und β-Naphtol erhaltenen Product. — Ersetzt man in vorstehendem Beispiel das Benzyliden-m-toluylendiamin durch die drei isomeren Nitrobenzyliden-m-toluylendiamine und verfährt im Uebrigen auf dieselbe Art und Weise, so erhält man beim Ausziehen der Schmelze mit Alkohol einen schwach gelb gefärbten Rückstand, der ein Gemenge der Leukobase und der Farbstoffbase darstellt. Die drei nach dieser Methode erhaltenen Amidotolunitrophenylnaphtaacridine ähneln sich in ihrem Verhalten sehr. — Tannirte Baumwolle wird in orangegelben, klaren Tönen angefärbt, und zwar ist das aus p-Nitrobenzaldehyd erhaltene Product am meisten rothstichig. — In 6 Th. geschmolzenes m-Toluylendiamin werden 6 Th. p-Oxybenzaldehyd eingetragen. Die Masse schäumt stark auf unter Entwickelung von Wasserdampf. Nachdem bei etwa 120° ruhiger Fluss eingetreten ist, gibt man 8 Th. β-Naphtol hinzu und erwärmt kurze Zeit bis schliesslich auf 180 bis 190° bis zur Beendigung der Reaction. Nach dem Erkalten erstarrt die rothgelbe Masse glasartig; beim Extrahiren mit Alkohol hinterbleibt ein schwer lösliches, gelbes Krystallpulver, das durch Oxydation mit Eisenchlorid in den Farbstoff verwandelt wird. — Das Amidotolu-p-oxyphenylnaphtacridin löst sich sowohl in verdünnten Säuren als in verdünnter Natronlauge. Die Lösungsfarbe in letzterer ist gelb ohne Fluorescenz; überschüssige Laugen fällen gelbe Flocken des Natriumsalzes aus. Tannirte Baumwolle wird in gelborangenen Tönen angefärbt.

Verfahren zur Darstellung eines gelben, sich vom Naphtacridin ableitenden Farbstoffs von F. Ullmann (D. R. P. Nr. 130 721) besteht darin, dass man das durch Condensation von 1 Mol. Formaldehyd und 2 Mol. m-Toluylendiamin in alkalischer Lösung erhältliche Einwirkungsproduct mit β-Naphtol erhitzt und die entstehende Leukoverbindung durch Oxydationsmittel in den Farbstoff

überführt. Das aus 25 Th. m-Toluylendiamin, 5 Th. Alkohol, 4 bis 5 Th. Aetzkali und 7,7 Th. Formaldehyd (40proc.) erhaltene ölige Condensationsproduct, das wahrscheinlich die betreffende Methylenverbindung ist, wird in 20 Th. auf 150° erwärmtes β-Naphtol eingetragen und während kurzer Zeit schliesslich auf 200° erwärmt. Auch hier bildet sich wie Pat. 104 667 neben dem Hydroproduct theilweise die Farbbase, welche beiden Körper auf die in der genannten Patentschrift beschriebene Weise getrennt und in Farbstoff übergeführt werden.

Verfahren zur Darstellung eines gelben, sich vom Naphtacridin ableitenden Farbstoffs von F. Ullmann (D. R. P. Nr. 130 943) besteht darin, dass man das durch Einwirkung von 1 Mol. Formaldehyd auf 1 Mol. m-Toluylendiamin in neutraler Lösung entstehende Product mit β-Naphtol erhitzt und die Leukoverbindung durch Oxydationsmittel in den Farbstoff überführt. — 14 Th. des nach einer der drei vorstehenden Methoden dargestellten Einwirkungsproductes von Formaldehyd auf m-Toluylendiamin werden unter Rühren in 20 Th. geschmolzenes β-Naphtol eingetragen und das Gemisch auf 200° erhitzt. Durch wiederholtes Auskochen mit verdünnter Natronlauge wird der erkalteten zerkleinerten Schmelze unverändertes β-Naphtol entzogen, das zurückbleibende Product hierauf in sehr verdünnter Salzsäure gelöst, durch Oxydation mit Luft oder anderen geeigneten Oxydationsmitteln völlig oxydirt und die gelbrothe filtrirte Farblösung mit Kochsalz gefällt. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol oder Xylol krystallisirten Farbbase liegt bei 240°. Das entsprechende Acetylderivat ist fast unlöslich in Alkohol und krystallisirt sehr gut aus Nitrobenzol (Schmp. 320 bis 321°). Der Farbstoff färbt tannirte Baumwolle und Leder in gelben Tönen an und ist identisch mit dem nach Pat. 104 667 erhaltenen Product.

Farbstoffe der Phtaleïnreihe. Nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 123 077) lässt sich an Stelle der im Hauptpatent 122 352 (J. 1901, 180) angeführten Polyhydroxylkörper der Benzolreihe auch die β-Resorcylsäure mit den substituirten Amidooxybenzoylbenzoësäuren zu beizenfärbenden Farbstoffen condensiren. Diese Neuerung hat den besonderen Erfolg, dass die Nüancen der Farbstoffe wesentlich röther werden. Es werden z. B. 28,5 k Dimethylamidooxybenzoylbenzoësäure mit 16,3 k wasserfreier β-Resorcylsäure gemischt in 120 k Schwefelsäure von 66° B. eingetragen. Man erwärmt einige Stunden auf 55 bis 60°, lässt erkalten und trägt die Schmelze in 15 hl Wasser ein. Der Farbstoff scheidet sich nach einiger Zeit vollständig aus. Er wird abfiltrirt und getrocknet. Er färbt chromirte Wolle roth. Die Färbung ist wasch- und walkecht. Der analoge, aus Diäthylamidooxybenzoylbenzoësäure erhältliche Farbstoff gleicht dem Dimethylderivat und zeigt nur eine etwas blauere Nüance. — Oder: 27 k Phenyläthylamidooxybenzoylbenzoësäure werden mit 18 k wasserfreier Resorcylsäure zusammen in 120 k Schwefelsäure 66° B. eingetragen und die Lösung 5 Stunden auf 80° erwärmt. Alsdann verdünnt man mit 5 hl Wasser und filtrirt den ausgeschiedenen Farbstoff ab. Dieser ist leicht löslich

in Alkalien mit schön rother Farbe. Er färbt chromirte Wolle blauroth. Einen Farbstoff von gleichen Eigenschaften erhält man, wenn man statt der äthylirten die analoge methylirte Säure verwendet.

Verfahren zur Darstellung von seifechten Phtaleïnfarbstoffen der Basler chemische Fabrik (D.R.P.Nr. 132066) besteht darin, dass man Diäthyl- oder Dimethylamidooxybenzoylbenzoësäurealkylester mit o-Amido-p-kresol

$$(CH_3:NH_2:OH = 1:2:4)$$

in einer Mischung von Schwefelsäure und Methylschwefelsäure auf über 100° erwärmt. In eine Mischung von 360 k Monohydrat und 80 k Holzgeist werden 56 k Diäthylamidooxybenzoylbenzoësäure eingetragen und unter Rühren auf etwa 100° erwärmt. Nach kurzer Zeit tritt Lösung ein unter Bildung des Esters der genannten Ketonsäure, welcher sich vor dem Ausgangsmaterial in charakteristischer Weise durch seine Unlöslichkeit in Soda unterscheidet. Alsdann werden 24 k o-Amido-p-kresol eingerührt und das Reactionsgemisch so lange auf über 100° erwärmt, bis kein Diäthylamidooxybenzoylbenzoësäureester mehr nachweisbar ist. (Zu langes Erwärmen ist zu vermeiden, da sich sonst leicht blaustichiger färbende, weniger werthvolle Farbstoffe bilden.) Um das Ende der Reaction zu erkennen, wird eine Probe in Wasser gegossen und der ausgefallene Rhodaminester abfiltrirt. Dieser ist in heissem Wasser vollständig löslich, während noch vorhandener Ketonsäureester darin nur wenig löslich ist und als weisses krystallinisches Pulver auf dem Filter zurückbleibt. Nach zweistündigem Erwärmen auf etwa 140° oder nach kurzem Erwärmen auf 160° ist die Condensation beendet und beim Eingiessen in Wasser scheidet sich das schwefelsaure Salz des Rhodaminesters als grünglänzender krystallinischer Niederschlag aus. Dieser wird abfiltrirt, in heissem Wasser gelöst und durch Zusatz von 80 k Salzsäure der Rhodaminester als salzsaures Salz ausgefällt.

5. **Azofarbstoffe.** Secundäre Disazofarbstoffe. Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 131 288) hat das Verfahren des Pat. 124 790 dahin abgeändert, dass man an Stelle der dort verwendeten Chlor-o-amidophenol-p-sulfosäure hier Chlorderivate des o-Amidophenols, speciell p-Chlor-o-amidophenol und o-p-Dichlor-o-amidophenol verwendet. 18 Th. salzsaures p-Chlor-o-amidophenol werden mit der nöthigen Menge Salzsäure und 7 Th. Nitrit in die orangegefärbte, theilweise sich unlöslich abscheidende Diazoverbindung übergeführt und diese einfliessen gelassen in eine wässerige Lösung von 24,5 Th. des Gemisches der Natronsalze der 1-Naphtylamin-6- und -7-sulfosäure. Unter Rühren wird etwa 12 Stunden auf 45 bis 55° erhitzt, bis keine Diazoverbindung mehr nachweisbar ist, und nach dem Erkalten der als dunkelviolettes grünglänzendes Pulver abgeschiedene Zwischenfarbstoff abfiltrirt. Zur wiederholten Diazotirung löst man ihn in verdünnter Natronlauge, vermischt mit der nothwendigen Nitritmenge und lässt in verdünnte Salzsäure einlaufen, wobei sich die braune Diazoverbindung grösstentheils unlöslich abscheidet. Sobald keine salpetrige

Säure mehr nachweisbar ist, versetzt man mit einer wässerigen Lösung von 18 Th. salzsaurem α-Naphtylamin, macht dann durch Sodazusatz alkalisch, salzt kochend aus. In ganz analoger Weise verfährt man bei Verwendung des Dichlor-o-amidophenols und auch bei Anwendung von Naphtolsulfosäuren als Endcomponenten, in welch letzterem Falle die Kuppelung natürlich in alkalischer Lösung geschieht. — Die Farbstoffe färben Wolle in tiefen blau bis violettschwarzen Tönen von hervorragender Lichtechtheit an, welche die werthvolle Fähigkeit zeigen, durch Nachchromiren die Nüancen nach Grün bez. Blau hin zu verändern unter Erhöhung der Echtheitsgrade.

Darstellung beizenziehender Disazofarbstoffe für Wolle aus $\alpha_1 \alpha_3$-Naphtylendiamin nach Angabe der Bad. Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 130475). Die Tetrazoverbindung des $\alpha_1 \alpha_3$-Naphtylendiamins hat bisher ausschliesslich Verwendung für eine Reihe substantiver Azofarbstoffe gefunden (Pat. 39954). Der hier erwähnte symmetrische Disazofarbstoff, welcher durch Kuppelung des Diamins mit 2 Mol. Salicylsäure entsteht, hat zwar die Eigenschaft, mit Chromsalzen echte Lacke zu bilden, indem er auf Wolle bei der Behandlung mit Chromverbindungen gelbbraune walkechte Färbungen ergibt, jedoch ist derselbe wegen der beim Färben der Wolle hervortretenden grossen Schwerlöslichkeit der Farbstoffsäure (im Gegensatz zu der für Baumwolle allein in Frage kommenden leichten Löslichkeit der Alkalisalze) ohne praktische Bedeutung. Es hat sich nun gezeigt, dass die von dem $\alpha_1 \alpha_3$-Tetrazonaphtalin sich ableitenden gemischten Disazofarbstoffe, welche 1 Mol. Salicylsäure enthalten, ausgezeichnet gute Beizenfarbstoffe sind, in welchen der zweite Component im Wesentlichen nur einen Einfluss auf die Nüance ausübt. In diesen gemischten Disazofarbstoffen sind die Löslichkeitsverhältnisse zu Gunsten einer besseren Löslichkeit geändert, so dass der gemischte Disazofarbstoff

$$\alpha_1 \alpha_3\text{-Naphtylendiamin} < \begin{matrix}\text{Salicylsäure} \\ \text{Phenol,}\end{matrix}$$

trotzdem er eine Carboxylgruppe weniger enthält, als die oben genannte Salicylsäurecombination des Pat. 39954, eine befriedigende Löslichkeit aufweist. — Es hat sich ferner ergeben, dass die Darstellung dieser Farbstoffe am einfachsten und glattesten in der Weise geschieht, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindung zunächst mit 1 Mol. Salicylsäure in alkalischer Lösung combinirt und das so gewonnene, noch einen Diazorest enthaltende Zwischenproduct zur weiteren Kuppelung verwendet. Die so erhaltenen Farbstoffe geben sowohl auf chromirter Wolle wie bei angemessener Nachbehandlung der in saurem Bade erhaltenen Färbungen auf nicht gebeizter Wolle mit Chromaten und Chromoxydsalzen walkechte Färbungen. — Beispiel I. Die nach Pat. 39954 aus 23 k salzsaurem $\alpha_1 \alpha_3$-Naphtylendiamin dargestellte Tetrazolösung lässt man in eine Lösung von 13,8 k Salicylsäure und 80 k calcinirter Soda in 5 hl Wasser unter gutem Rühren einlaufen. Nach etwa $^1/_4$ Stunde ist der Zwischenkörper gebildet und keine Tetrazoverbindung mehr nach-

weisbar. In die so hergestellte Mischung (welche den aus 15,8 k $\alpha_1 \alpha_3$-Naphtylendiamin und 13,8 k Salicylsäure hergestellten Zwischenkörper in Suspension enthält), lässt man alsdann eine Lösung von 25 k $\beta_1 \beta_3$-naphtolsulfosaures Natron in 3 hl Wasser unter Rühren einlaufen. Nach mehrstündigem Rühren filtrirt man den sich von selbst ausscheidenden Farbstoff ab. — II. Die aus 23 k salzsaurem $\alpha_1 \alpha_3$-Naphtylendiamin dargestellte Tetrazoverbindung lässt man unter gutem Rühren in eine Lösung von 13,8 k Salicylsäure und 63 k calcinirter Soda in 5 hl Wasser einlaufen und fügt nach Verschwinden der Tetrazoverbindung Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzu. Sodann lässt man eine Lösung von 22,3 k $\beta_1 \alpha_3$-Naphtylaminsulfosäure und 14 k Natriumacetat (krystallisirt) in 3 hl Wasser hinzulaufen. Nach etwa 12stündigem Rühren macht man mit Soda alkalisch, salzt aus und filtrirt den ausgeschiedenen Farbstoff ab. — III. Den nach Beispiel II aus 23 k salzsaurem $\alpha_1 \alpha_3$-Naphtylendiamin und 13,8 k Salicylsäure hergestellten Zwischenkörper macht man mit Salzsäure schwach sauer und fügt 23,2 k salzsaures $\alpha_1 \alpha_3$-Naphtylendiamin in Wasser gelöst hinzu. Nach Beendigung der Kuppelung macht man alkalisch und filtrirt den ausgeschiedenen Farbstoff ab. Die mit den verschiedenen Farbstoffen zu erzielenden Nüancen sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt: siehe S. 255.

Zur Darstellung eines durch die Unlöslichkeit bez. Schwerlöslichkeit seiner Salze in Wasser charakterisirten, sulfirten, rothen Monoazofarbstoffs kuppelt die Bad. Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 132968) diazotirte 4-Chlor-3-nitroanilin-6-sulfosäure mit β-Naphtol. — I. 40 Th. Nitro-p-chloranilinsulfat werden mit einem Gemisch von 100 Th. 23proc. Oleum und 100 Th. Monohydrat im Oelbad auf 170 bis 180° so lange erhitzt, bis eine mit Wasser verdünnte und mit Soda alkalisch gemachte Probe keine Base mehr erkennen lässt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze auf etwa 500 Th. Eis gegossen, wobei sich die Sulfosäure abscheidet. Sie wird abgesaugt und kann durch Umkrystallisiren gereinigt werden. — Ganz ähnlich verfährt man bei Anwendung von Chlorsulfonsäure als Sulfirungsmittel, nur soll dabei die Temperatur 140 bis 150° nicht überschreiten. Die so erhaltene Sulfosäure ist leicht löslich in heissem Wasser, aus welchem sie sich in schwach bräunlich gefärbten blätterigen Krystallen abscheidet. Das Natronsalz der Säure krystallisirt aus Wasser in schönen gelben Nadeln. Ihre Diazoverbindung ist ein sehr schwer löslicher, fein krystallinischer Niederschlag. — II. 25 Th. nitrochloranilinsulfosaures Natron werden in 300 Th. Wasser gelöst, 20 Th. Salzsäure von 21° B. zugegeben und eine wässerige Lösung von 7 Th. Natriumnitrit einfliessen gelassen. Nach einigem Rühren wird die schwer lösliche Diazoverbindung abgesaugt, mit etwas Wasser wieder angeschlemmt und in eine sodaalkalische Lösung von 15 Th. β-Naphtol in 100 Th. Wasser und 12 Th. Natronlauge von 40° B. eingetragen. Nach beendigter Kuppelung wird aufgekocht, der schwer lösliche Farbstoff ab-

Der Farbstoff aus 1 Mol. $\alpha_1\alpha_2$-Tetrazo-naphtalin, 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol.:	färbt in saurem Bade:	bei Nach-behandlung mit Bichromat:
1. Phenol	olivgelb	gelbbraun
2. Resorcin	braunorange	braun
3. m-Phenylendiamindisulfosäure	braungelb	gelbbraun
4. m-Toluylendiaminmonosulfosäure	braunorange	braun
5. 1 : 3 : 6-Amidophenolsulfosäure	bräunlich orange	braun
6. 1 : 3 : 4-Amidophenolsulfosäure	braungelb	gelbbraun
7. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylaminsulfosäure	bräunlich roth	braunroth
8. $\beta_1\alpha_2$-Naphtylaminsulfosäure	bräunlich orange	orangebraun
9. $\beta_1\beta_3$-Naphtylaminsulfosäure	bräunlich orange	orangebraun
10. $\alpha_1\beta_2\beta_3$-Naphtylamindisulfosäure	matt röthlich braun	gelbbraun
11. $\alpha_1\alpha_3\beta_4$-Naphtylamindisulfosäure	matt röthlich braun	gelbbraun
12. $\beta_1\beta_2\beta_3$-Naphtylamindisulfosäure	braunorange	orangebraun
13. $\beta_1\alpha_3\beta_4$-Naphtylamindisulfosäure	braunorange	braunorange
14. $\beta_1\beta_3\alpha_4$-Naphtylamindisulfosäure	mattbraun	gelbbraun
15. $\alpha_1\alpha_2$-Naphtolsulfosäure	roth	braunroth
16. $\beta_1\beta_3$-Naphtolsulfosäure	roth	braunroth
17. $\alpha_1\alpha_2\beta_4$-Naphtoldisulfosäure	roth	braun
18. $\alpha_1\alpha_2\alpha_4$-Naphtoldisulfosäure	roth	braun
19. $\beta_1\beta_2\beta_3$-Naphtoldisulfosäure	blauroth	braunviolett
20. $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiamin	mattbraun	braun
21. $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylendiaminsulfosäure	braun	braun
22. $\alpha_1\alpha_3\beta_4$-Amidonaphtolsulfosäure	violett	violettbraun
23. $\alpha_1\alpha_3\beta_4$-Amidonaphtolsulfosäure (sauer)	braunviolett	braun
24. $\alpha_1\alpha_4\alpha_2$-Amidonaphtolsulfosäure (sauer)	violett	olivbraun
25. $\alpha_1\alpha_4\alpha_3$-Amidonaphtolsulfosäure (alkalisch)	röthlich blau	olivbraun
26. $\beta_1\alpha_3\beta_4$-Amidonaphtolsulfosäure (alkalisch)	roth	gedecktes Roth
27. $\beta_1\alpha_3\beta_4$-Amidonaphtolsulfosäure (sauer)	bräunlich roth	rothbraun
28. $\beta_1\beta_3\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure (alkalisch)	braunviolett	braun
29. $\beta_1\beta_3\alpha_4$-Amidonaphtolsulfosäure (sauer)	braunroth	braun
30. $\alpha_1\alpha_4\alpha_2$-Dioxynaphtalinsulfosäure	violett	olivbraun

filtrirt, ausgewaschen und in Pastenform gebracht. Der Farbstoff bildet in trockenem Zustande ein rothes Pulver, er ist in kochend heissem Wasser etwas löslich mit orangegelber Farbe, welche auf Zusatz von Natronlauge nach Roth umschlägt; auf Zusatz von Salzsäure fällt der Farbstoff in rothen Flocken nieder. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit fuchsinähnlicher Farbe.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 135 842) hat sich gezeigt, dass die β-Naphtolcombination der nicht nitrirten 4-Chloranilin-6-Sulfosäure und auch diejenige des isomeren 5-Sulfoderivates ganz ähnliche Eigenschaften aufweisen, indem auch diese schwerlösliche, gegen chemische Mittel unempfindliche Salze liefern. Während die Nüance des Farbstoffs aus der 6-Sulfosäure wesentlich röther ist als diejenige des Nitroderivates (eine Nüancenverschiebung im umgekehrten Sinne wäre eher zu erwarten gewesen), ist der Farbstoff aus 4-Chloranilin-5-Sulfosäure und β-Naphtol in Bezug auf Nüance der Combination des Hauptpatentes sehr ähnlich. Beide Farbstoffe unterscheiden sich aber von der Chlornitranilinsulfosäure-

Combination durch den wesentlich lebhafteren und leuchtenderen Farbton der betreffenden schwerlöslichen Salze. — Die Darstellung der beiden Farbstoffe erfolgt in derselben Weise, wie im Beispiel II des Hauptpat. 132 968 angegeben worden ist, unter Verwendung äquivalenter Mengen von 4-Chloranilin-5- bez. 6-Sulfosäure anstatt Chlornitranilinsulfosäure. An Stelle der beiden Sulfosäuren kann auch ein Gemisch derselben, wie es beim Sulfiren von p-Chloranilin entsteht (Ann. 265, 93), benutzt werden.

Verfahren zur Darstellung blauer substantiver Disazofarbstoffe aus 2-Phenylamido-5-naphtol-7-sulfosäure der Bad. Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 134 029) besteht darin, dass man 1 Mol. der Tetrazoverbindung des Dianisidins, gleichgültig, in welcher Reihenfolge, mit 1 Mol. 2-Phenylamido-5-naphtol-7-sulfosäure und 1 Mol. 1.8-Amidonaphtol-4-sulfosäure oder 1.8-Amidonaphtol-5-sulfosäure kuppelt. 24,4 k Dianisidin werden mit 60 k Salzsäure und 13,8 k Nitrit in üblicher Weise tetrazotirt, worauf man die Tetrazolösung in eine Lösung von 31,5 k Phenyl-J-säure und 60 k Soda, calc. in 8 hl Wasser, einlaufen lässt. Nach Bildung des Zwischenkörpers, welche sehr schnell vor sich geht, gibt man zu der Mischung eine Lösung von 24 k 1.8-Amidonaphtol-4-sulfosäure bez. 1.8-Amidonaphtol-5-sulfosäure und 10 k Soda, calc. in 5 hl Wasser, hinzu. Nach zwölfstündigem Rühren wärmt man auf, salzt aus und filtrirt heiss. — Analog verfährt man bei Verwendung der 1.8-Amidonaphtol-5-sulfosäure.

Zur Darstellung eines durch die Unlöslichkeit bez. Schwerlöslichkeit seiner Salze in Wasser charakterisirten, sulfirten, rothen Monoazofarbstoffs kuppelt die Bad. Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 134 343) die 2-Amido-1-naphtylmethansulfosäure nach dem Diazotiren mit β-Naphtol. Durch die Schwerlöslichkeit, welche bei der Darstellung der Kalk-, Baryt-, Thonerde- oder Bleisalze u. dgl. in noch erhöhtem Maasse hervortritt und durch den Umstand, dass diese Salze schön blauroth, ferner säure- und lichtbeständig sind, gewinnt der Farbstoff eine hohe Bedeutung für die Farblackfabrikation. — 237 Th. (1 Mol.) 2-Amido-1-naphtylmethansulfosäure werden in 2000 Th. Wasser und 55 Th. calcinirter Soda gelöst und mit einer concentrirten wässerigen Lösung von 69 Th. Natriumnitrit versetzt. Alsdann lässt man diese Mischung unter Rühren in etwa 250 Th. Salzsäure von 22° B., welche vorher mit etwas Wasser verdünnt wurde, einfliessen. Bei dieser Concentration ist 1 Th. der entstandenen Diazoverbindung in Form von bräunlichgelben Kryställchen abgeschieden, während der Rest gelöst bleibt. Das Gemisch lässt man unter Rühren in eine mit 60 Th. calcinirter Soda versetzten Lösung von 150 Th. (etwa 1 Mol.) β-Naphtol und etwa 125 Th. Natronlauge von 40° B. einfliessen. Nach etwa 3stündigem Rühren ist die Combination beendet und der Farbstoff in Form von bläulichrothen Flocken, welche allmählich krystallinisch und dabei grünlich metallglänzend werden,

vollständig abgeschieden. Man filtrirt ab, presst und belässt den Farbstoff zweckmässig in Teigform.

Zur Darstellung brauner beizenziehender Diazofarbstoffe kuppelt die Bad. Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 137 594) m-Amidobenzolazosalicylsäure mit 1.4-Naphtolsulfosäure, 1.3.6-Naphtoldisulfosäure oder 2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure, mit letzterer in saurer Lösung. — I. 25,9 k m-Amidobenzolazosalicylsäure werden mit heissem Wasser und 11,5 k Natronlauge 40° B. zur Lösung gebracht; man lässt abkühlen, bringt mit Eis bis zu einer Temperatur von + 5° und gibt hierauf 7 k Nitrit, gelöst in der nöthigen Menge Wasser, hinzu. Diese Mischung lässt man alsdann unter Rühren einlaufen in 35 k Salzsäure, die mit Eis und Eiswasser versetzt ist. Nach viertelstündigem Rühren gibt man die entstandene Diazoverbindung zu einer Lösung von 25 k 1.4-Naphtolsulfosäure in 40 k Soda calc. und 8 hl Wasser. Nach 12stündigem Rühren wärmt man auf, fällt den Farbstoff mit Kochsalz, filtrirt noch warm, presst und trocknet. Ersetzt man die in obigem Beispiel angeführte 1.4-Naphtolsulfosäure durch die 1.3.6-Naphtoldisulfosäure, so erhält man einen Farbstoff von ähnlichen Eigenschaften. — II. Die einer Menge von 25,9 k m-Amidobenzolazosalicylsäure entsprechende, nach Beispiel I hergestellte Diazoverbindung (m-Diazobenzolazosalicylsäure) lässt man einlaufen in eine Lösung von 24 k 2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure in 60 k Natriumacetat und 8 hl Wasser, rührt 12 Stunden, wärmt auf, macht mit Soda alkalisch, fällt den Farbstoff mit Kochsalz, filtrirt, presst und trocknet.

Verfahren zur Darstellung eines substantiven secundären Disazofarbstoffs der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 131 364) besteht darin, dass man diazotirten Chlornitroamidophenoläther ($Cl:NH_2:OCH_3:NO_2 = 1:3:4:6$) mit 1-Naphtylamin-6- bez. 7-monosulfosäure (oder einem Gemisch dieser Säuren) combinirt, den gebildeten Amidoazokörper auf's Neue diazotirt, mit 2-Naphtol-6-monosulfosäure combinirt und schliesslich in dem so erhaltenen Product die Nitrogruppe durch alkalische Reductionsmittel, wie Schwefelnatrium, reducirt. — 20,2 k Chlornitroamidophenolmethyläther werden mit Wasser unter Zusatz von 20 k conc. Salzsäure angerührt und durch Zugabe von 7 k Nitrit unter Kühlung diazotirt. Die Azoverbindung gibt man alsdann zu einer gleichfalls abgekühlten Lösung von 24 k 1-Naphtylamin-6-monosulfosäure in 18 k calc. Soda und lässt die Mischung rühren, bis die Bildung des Amidoazofarbstoffes beendet ist. Man säuert alsdann vermittels 48 k conc. Salzsäure an, kühlt die Lösung durch Einwerfen von Eis wieder ab und diazotirt vermittels 7,5 k Nitrit. Die erhaltene Diazoazoverbindung gibt man alsdann zu einer Lösung von 25,5 k 2-Naphtol-6-sulfosäure, welcher man 30 k calc. Soda zugesetzt hatte. Die Farbstoffbildung ist nach etwa 12stündigem Rühren vollendet, und man fügt der Reactionsmasse alsdann Schwefelnatrium zu und lässt bei mässiger Temperatur so lange rühren, bis die Reduction der Nitrogruppe zur Amidogruppe beendet ist. Der Farbstoff wird aus-

gesalzen, abfiltrirt, gepresst und getrocknet. Er erzeugt auf ungebeizter Baumwolle in salz- oder seifenhaltigem Bade rothgraue Töne, welche durch Diazotiren auf der Faser und darauffolgendes Entwickeln mit β-Naphtol in ein echtes röthliches Indigoblau übergehen. — An Stelle der 1-Naphtylamin-6-monosulfosäure kann die 1-Naphtylamin-7-monosulfosäure verwendet werden, und ebenso lässt sich ein Gemisch dieser beiden Cleve'schen α-Naphtylaminsulfosäuren benutzen.

Verfahren zur Darstellung gemischter Amidoazoverbindungen der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 131 860) besteht darin, dass man durch Einwirkung von Aetz- oder Erdalkalien, Alkalicarbonaten oder Mineralsäuren in den aus Diazo- bez. Tetrazoverbindungen durch Vereinigung mit Methyl-ω-sulfosäuren der allgemeinen Formel $R—NH.CH_2.SO_3H$ entstehenden Combinationsproducten die Gruppe CH_2SO_3H gegen Wasserstoff austauscht. — I. 10,5 k monomethylanilin-ω-sulfosaures Natron werden in 50 *l* Wasser gelöst, mit 13,6 k Natriumacetat versetzt, und unter Kühlung eine in gewöhnlicher Weise aus 6,9 k p-Nitranilin bereitete Lösung von p-Nitrodiazobenzolchlorid zugefügt. Die Combination ist in wenigen Minuten beendet; der ausgeschiedene Farbstoff wird abfiltrirt, mit Wasser angeschlemmt und mit einer Lösung von 6 k Aetznatron in 2 hl Wasser erwärmt. Sofort tritt deutlicher Geruch nach Formaldehyd auf, und eine angesäuerte Probe zeigt starken SO_2-Geruch. Nach etwa halbstündigem Kochen ist die Reaction beendet, der Farbstoff wird abfiltrirt und mit heissem Wasser gewaschen. Er stellt ein rothbraunes Pulver dar, das nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 210 bis 212° schmilzt. Das Chlorhydrat krystallisirt in stahlblauen Blättchen, ähnlich dem des Amidoazobenzols. — II. Ersetzt man im ersten Beispiel das methylanilinsulfosaure Natrium durch die äquivalente Menge methyl-o-toluidinsulfosaures Natrium und wendet an der Stelle des Aetznatrons bei der Abspaltung eine entsprechende Menge Aetzkalk an, so erhält man als Endproduct den Körper:

$$O_2N—C_6H_4—N=N—C_6H_3(CH_3)—NH_2.$$

Aus Alkohol wird die neue Verbindung in kleinen braunrothen Krystallen erhalten, die bei 200 bis 201° schmelzen. — III. 10,5 k monomethylanilin-ω-sulfosaures Natron und 13,6 k Natriumacetat werden in 50 *l* Wasser gelöst und mit einer aus 10 k metanilsaurem Natron bereiteten Lösung von Diazobenzol-m-sulfosäure versetzt. Nachdem die Combination beendet ist, was nach etwa $^1/_2$ Stunde der Fall ist, wird die klar gebliebene Lösung des Farbstoffes mit 17 k Salzsäure erwärmt. Es tritt sofort der Geruch nach SO_2 auf uud beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich die Amidoazobenzol-m-sulfosäure als orangebraunes Krystall-

pulver aus. — IV. 9,2 k Benzidin werden tetrazotirt und mit 21 k Monomethylanilin-ω-sulfosäure combinirt, in analoger Weise, wie dies in den vorstehenden Beispielen angegeben ist. Wird der so erhaltene Farbstoff mit Wasser angeschlemmt und dann auf Zusatz einer wässerigen Lösung von 20 k Soda etwa eine Stunde lang zum Sieden erhitzt, so entsteht unter Abspaltung von Formaldehyd und schwefliger Säure der im Pat. 42 227 bereits erwähnte Amidoazokörper:

$$\begin{array}{l} C_6H_4N = N.C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4N = N.C_6H_4NH_2 \end{array}$$

V. 9,2 k Benzidin werden tetrazotirt und mit 10,5 k Monomethylanilin-ω-sulfosäure bei Gegenwart von essigsaurem Natrium combinirt. Sobald die Bildung des Zwischenproductes vollendet ist, gibt man die Lösung von 11,2 k Monomethyl-o-toluidin-ω-sulfosäure zu und macht die Lösung durch Zusatz von Soda alkalisch. Der entstehende Tetrazofarbstoff scheidet sich als braunrother Niederschlag ab. Man filtrirt denselben ab und kocht dann auf Zusatz der 4 Mol. Aetznatron entsprechenden Menge Natronlauge während 12 Stunden bis zum Verschwinden des Geruches nach Formaldehyd und schwefliger Säure. Der entstandene Niederschlag wird in heissem Alkohol gelöst. Beim Abdestilliren des Lösungsmittels hinterbleibt die Base:

$$\begin{array}{l} C_6H_4N = N—C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4N = N—C_7H_6.NH_2 \end{array}$$

als gelbrothes Pulver; sie ist in Aether schwer löslich und schmilzt bei 160° unter Zersetzung. Das Chlorhydrat der neuen Base ist in Wasser schwer löslich.

Verfahren zur Darstellung eines substantiven secundären Disazofarbstoffes der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D.R.P. Nr. 131 963) besteht darin, dass man die Diazoverbindung des Chloracetdiamidophenoläthers:

Cl
NH_2 — Benzolring — $NH.C_2H_3O$
$O.CH_3$

mit 1-Naphtylamin-6- bez. 7-monosulfosäure (oder einem Gemisch dieser beiden Säuren) combinirt, die entstandene Amidoazoverbindung weiter diazotirt, mit 2-Naphtol-6-monosulfosäure combinirt und in dem so erhaltenen Product die Acetylgruppe abspaltet. 21,4 k Chloracetdiamidophenoläther werden z. B. in Wasser unter Zusatz von 30 k Salzsäure gelöst und vermittels 7 k Nitrit diazotirt. Die Diazoverbindung lässt man unter Umrühren in eine durch Soda bis zum Schluss alkalisch ge-

haltene Lösung von 24,5 k 1-naphtylamin-6-sulfosaurem Natron einlaufen. Nach beendigter Bildung des Amidoazokörpers säuert man mit Salzsäure an, kühlt die Lösung durch Einwerfen von Eis wieder ab und diazotirt nun durch Zusatz einer Lösung von 7 k Nitrit. Die entstandene Diazoverbindung des Amidoazokörpers lässt man nun in eine Lösung von 27 k 2-naphtol-6-sulfosaurem Natrium einlaufen, welcher so viel Soda zugesetzt wurde, dass die Combinationsflüssigkeit bis zum Schluss alkalisch bleibt. Man lässt etwa 12 Stunden rühren, wärmt dann langsam auf etwa 50° an und fällt den Farbstoff durch Salzzusatz aus; die erhaltenen Presskuchen werden mit Wasser angerührt und auf Zusatz von verdünnter Natronlauge erwärmt, um die Acetylgruppe abzuspalten. Der Farbstoff erzeugt auf ungebeizter Baumwolle im seifen- und salzhaltigen Bade grauviolette Töne; durch Diazotiren auf der Faser und nachheriges Entwickeln mit β-Naphtol erhält man ein röthliches Indigoblau von grosser Echtheit. — In dem vorstehenden Beispiel kann die 1-Naphtylamin-6-monosulfosäure durch die 1-Naphtylamin-7-monosulfosäure ersetzt werden, und ebenso lässt sich ein Gemisch dieser beiden Cleve'schen α-Naphtylaminsulfosäuren benutzen.

Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden primären Disazofarbstoffs für Wolle aus 1.8-Amidonaphtol-4-monosulfosäure der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 135014) besteht darin, dass man auf diese Säure zunächst in saurer Lösung α-Diazonaphtalin und alsdann in alkalischer Lösung die Diazoverbindung derjenigen p-Chlor-o-amidophenolsulfosäure einwirken lässt, welche durch Wechselwirkung von p-Chlor-o-nitrophenol und Sulfiten bez. Bisulfiten entsteht. — Man lässt die aus 14,3 k α-Naphtylamin unter Anwendung von 7 k Nitrit und 60 k Salzsäure (12° B.) dargestellte Lösung von Diazonaphtalinchlorid einlaufen in eine neutrale Lösung des Natriumsalzes von 24 k 1.8-Amidonaphtol-4-monosulfosäure. Sobald die Bildung des Monoazofarbstoffes beendet ist, bringt man denselben durch Zusatz von 45 k Soda in Lösung und gibt nun die Diazoverbindung von 23,5 k p-Chlor-o-amidophenolsulfosäure zu. Man lässt so lange rühren, bis die Combination beendet ist, salzt den Farbstoff aus und presst und trocknet denselben.

Zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe lässt die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 135016) die Diazoverbindung von Nitroderivaten des o-Amidophenols einwirken auf m-Amidoarylsulfamide, in welchen die Parastellung zur Sulfamidogruppe besetzt ist. — Beispiel I. 27,3 k p-Toluolsulfamido-amidotoluol werden in etwa 5 hl Wasser unter Zusatz von 4 k Aetznatron gelöst. Zu dieser Lösung werden dann noch 11 k Soda zugefügt, und man lässt alsdann unter gutem Rühren die aus 21,4 k Pikraminsäure erhaltene Diazoverbindung langsam einlaufen. Der dabei entstehende Farbstoff scheidet sich aus und wird durch Filtriren von den Mutterlaugen getrennt. Er färbt Wolle ohne Anwendung von Beizen

dunkelroth; beim Nachchromiren oder bei dem Färben nach der durch Pat. 122 284 bekannt gewordenen Methode wird die Nüance blaustichiger, und die Färbungen werden echt gegen Licht, Walke, Decatur und schweflige Säure. — II. Die Diazoverbindung aus 21,4 k Pikraminsäure wird in gleicher Weise mit p-Toluol-sulfamidodimethylamidotoluol (Schmelzp. 124°)

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C_6H_3{-}N(CH_3)_2 \\ | \\ NH{-}SO_2{-}C_7H_7, \end{array}$$

welches aus p-Toluolsulfochlorid und unsymmetrisch dimethylirtem m-Toluylendiamin erhalten wird, combinirt; es entsteht ein Farbstoff, der auf Wolle mittels Chrombeizen ein echtes tiefviolettes Bordeaux liefert. — III. m-Nitrobenzidin liefert bei der Einwirkung von 2 Mol. p-Toluolsulfochlorid ein bei 164° schmelzendes Zwischenproduct, welches durch darauf folgende Reduction in das bei 198° schmelzende Di-p-Toluolsulfamidoamidodiphenyl folgender Constitution:

$$C_7H_7{-}SO_2{-}NH{-}C_6H_3(NH_2){-}C_6H_4{-}NH{-}SO_2{-}C_7H_7$$

übergeführt wird. Lässt man auf 41 k dieses Productes, welches mit der erforderlichen Menge Natronlauge in etwa 10 hl Wasser gelöst wurde, die Diazoverbindung aus 21,4 k Pikraminsäure in einer durch Soda alkalisch gehaltenen Lösung einwirken, so entsteht ein Farbstoff, welcher auf Wolle bei Gegenwart von Chrombeizen tiefviolette Bordeauxtöne erzeugt. — IV. Durch Wechselwirkung von o-Nitro-p-amidochlorbenzol (Ber. deutsch. 20, 1379) und p-Toluolsulfochlorid entsteht ein Reactionsproduct, welches bei 142° schmilzt und durch darauffolgende Reduction das bei 128° schmelzende o-Amido-p-toluol-p-sulfamidochlorbenzol folgender Formel:

$$\begin{array}{c} Cl \\ | \\ C_6H_3{-}NH_2 \\ | \\ NH{-}SO_2{-}C_7H_7 \end{array}$$

liefert. Wenn 31,5 k des letzteren in der beschriebenen Weise mit der Diazoverbindung aus 21,4 Pikraminsäure combinirt werden, entsteht ein Farbstoff, welcher auf Wolle unter Anwendung von Chrombeizen ein echtes, gelbstichiges Bordeaux erzeugt. — V. 37 k o-Dimethylamido-1-Chlor-5-Nitrobenzol-p-sulfamidotoluol (F. P. 144°) werden mit 4 k Aetz-

natron in 4 hl Wasser gelöst und nach vorherigem Zusatz von 11 k Soda werden zu dieser Lösung 21,4 k diazotirte Pikraminsäure langsam hinzugegeben. Der erhaltene Farbstoff färbt gebeizte Wolle tiefviolett. — VI. Aus dem o-Nitro-p-amidotoluol und p-Chlorbenzolsulfochlorid entsteht zunächst ein bei 137° schmelzendes Combinationsproduct, welches durch Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure in das o-Amido-p-chlorbenzol-p-sulfamidotoluol folgender Formel übergeht:

$$CH_3 - C_6H_3(NH_2) - NH - SO_2 - C_6H_4 - Cl$$

Die so erhaltene Verbindung schmilzt bei 121°. 29,6 k dieses Productes werden mit der Diazoverbindung aus 15,4 k p-Nitro-o-Amidophenol combinirt. Der erhaltene Farbstoff erzeugt auf Wolle unter Verwendung von Chrombeizen ein Bordeaux.

Verfahren zur Darstellung gemischter Disazofarbstoffe für Baumwolle von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 127 362) besteht darin, dass in dem Verfahren des Hauptpatentes an Stelle der Farbstoffe des Typus

$$C_{10}H_6 \begin{cases} \alpha_1 NH_2 \\ \alpha_2 N = N - X \end{cases}$$

hier Farbstoffe des Typus

$$C_{10}H_5 \begin{cases} (\beta_3\text{- oder } \beta_4\text{-})SO_3H \\ (\alpha_1)NH_2 \\ (\alpha_2)N = N\text{—Naphtolsulfosäure} \end{cases}$$

diazotirt und mit α_1-Naphtylamin-β_3- oder β_4-sulfosäure combinirt werden. — Der aus Amidoacetnaphtalidsulfosäure (Pat. 66 354) durch Diazotirung und Combination mit α-Naphtol-4-Sulfosäure erhaltene und in bekannter Weise verseifte Farbstoff wird aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure in fein vertheilter Form ausgeschieden und hierauf in der Kälte diazotirt. Die Diazoverbindung wird hierauf zweckmässig abfiltrirt, freie Mineralsäure durch Natriumacetat abgestumpft und eine dem verbrauchten Nitrit entsprechende Menge des Natronsalzes der Cleve'schen Säure, in Wasser gelöst, zugesetzt. — Nach längerem Rühren in der Kälte, vortheilhaft in Gegenwart von Kochsalz, ist die Farbstoffbildung beendet, der Farbstoff wird heiss abfiltrirt und event. in Soda gelöst und heiss wieder ausgesalzen. Er färbt ungebeizte Baumwolle blau; durch Diazotirung und Entwickelung auf der Faser mit β-Naphtol erhält man ein reines Indigoblau.

Verfahren zur Darstellung von directfärbenden braunen Polyazofarbstoffen, in welchen ein Paradiamin mit

einem durch salpetrige Säure veränderlichen Derivat des m-Phenylendiamins und mit einem weiter diazotirten Rest der 1.6- oder 1.7-Naphtylaminsulfosäure verbunden ist, von Casella & Cp. (D. R. R. Nr. 128049) besteht darin, dass die Zwischenkörper aus 1 Mol. Benzidin, Tolidin und 1 Mol. 1.6- bez. 1.7-Naphtylaminsulfosäure weiter diazotirt und dann zuerst mit 1 Mol. Phenol und hierauf mit 1 Mol. Bismarckbraun oder Crysoïdin aus Sulfanilsäure, Naphtionsäure, Amidosalicylsäure, γ-Amidonaphtolsulfosäure, Amidonaphtoldisulfosäure H combinirt werden. — 18,4 k Benzidin werden tetrazotirt und mit 22,3 k 1-Naphtylamin-6-sulfosäure verbunden, der Zwischenkörper wird in salzsaurer Lösung mit Hilfe von 7 k Nitrit weiter diazotirt; dann wird mit Soda schwach alkalisch gemacht und sofort 9,4 k Phenol hinzugefügt. Nach 5 bis 10 Minuten ist dieses absorbirt, und nachdem jetzt Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzugegeben ist, trägt man eine Lösung von 40 k Bismarckbraun ein. Der Farbstoff bildet sich sofort. Er färbt auf ungebeizter Baumwolle ein sattes Braun, das durch Lichtechtheit ausgezeichnet ist. — Analoge Producte erhält man bei Anwendung anderer Paradiamine, wie z. B. Tolidin. — An Stelle von Bismarckbraun lässt sich vortheilhaft verwenden:

Der Farbstoff aus m-Phenylendiamin und der Diazoverbindung	färbt ungebeizte Baumwolle
von Sulfanilsäure	gelbbraun
„ Naphtionsäure	zimmtbraun
„ Amidosalicylsäure	gelbbraun
„ γ-Amidonaphtolsulfosäure	rothbraun
„ Amidonaphtoldisulfosäure H	dunkelbraun

Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 128858) besteht darin, dass man Nitroso-m-toluylendiamin mit Diazoverbindungen combinirt. — I. 184 Th. Diazobenzol-p-sulfosäure werden mit 149 Th. Nitroso-m-toluylendiamin, die mit Wasser zu einer dünnen Paste verrieben sind, zusammengerührt und unter zeitweiligem Durchrühren 10 Stunden stehen gelassen. Die anfänglich dünne Paste ist dann steif geworden und enthält die Farbstoffsulfosäure, die orangefarbig, in Wasser sehr schwer löslich ist und Wolle im sauren Bade gelb färbt. — II. 22,3 Th. Naphtionsäure werden in bekannter Weise diazotirt und die Diazoverbindung in derselben Weise weiter verarbeitet, wie in Beispiel I beschrieben. Der Farbstoff färbt Wolle in röthlich braunen Tönen. — III. Aequivälente Mengen diazotirter Dehydrothiotoluidinsulfosäure und Nitrosotoluylendiamin werden in derselben Weise mit einander gekuppelt, wie in Beispiel I und II beschrieben. Der erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in gelborangen Tönen. — IV. Moleculare Mengen diazotirten Benzidins und 2-Amidonaphtalin-3,6-disulfosäure werden in bekannter Weise zum Zwischenproduct combinirt, dann die äquimoleculare Menge salzsauren Nitrosotoluylendiamins zugefügt und die freie Mineralsäure durch Natriumacetat abgestumpft. Nach eintägigem Umrühren wird erwärmt, mit Soda

alkalisch gemacht und ausgesalzen. Der erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle orange. — V. Man ersetzt im vorigen Beispiel die 2-Amidonaphtalin-3, 6-disulfosäure durch 1-Oxynaphtalin-3, 6-disulfosäure. Der entstehende Farbstoff färbt Baumwolle bordeaux.

Verfahren zur Herstellung echter blauer Wollfarbstoffe von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 135 015) besteht darin, dass man den durch Reduction des Nitroazofarbstoffes aus o-Chlor-p-nitranilin und 1.8-Dioxynaphtalin-3.6-disulfosäure mit Schwefelnatrium* erhältlichen amidirten Körper alkylirt oder benzylirt. — 17,3 k o-Chlor-p-nitranilin werden in 52 k Schwefelsäure von 66° B. gelöst; alsdann wird mit Eis verdünnt und 7 k festes Nitrit auf einmal hinzugegeben. Die Lösung der Diazoverbindung wird in eine mit überschüssigem Acetat versetzte Lösung von 1.8-Dioxynaphtalin-3.6-disulfosäure eingetragen. Nachdem die Farbstoffbildung vollendet, macht man am besten mit Natronlauge schwach alkalisch und gibt bei 40° eine Lösung von 48 k kryst. Schwefelnatrium hinzu. Die blaue Farbe der Lösung verwandelt sich bald in roth. Nach etwa 12 Stunden wird der Farbstoff nach vorsichtiger Neutralisation mit Salzsäure durch Kochsalz ausgefällt. Man löst den Rohfarbstoff in 50proc. Alkohol, gibt 22 k Bromäthyl und 30 k Natriumacetat hinzu und erwärmt im geschlossenen Gefäss allmählich bis auf 90° an. Man lässt etwa 6 Stunden auf dieser Temperatur, destillirt dann den Alkohol ab und fällt aus der mit Soda neutralisirten Lösung den Farbstoff durch Kochsalz aus. — An Stelle von Bromäthyl und Acetat können auch andere Alkylirungsmittel, wie Methylschwefelsäure oder Benzylchlorid, verwendet werden. — Der so erhaltene Farbstoff ist in Wasser leicht mit blauer Farbe löslich. Er färbt Wolle und Seide mit kornblumenblauer Farbe. Der benzylirte Farbstoff zeigt dieselben Reactionen und unterscheidet sich von dem alkylirten nur durch die etwas grünlichere Nüance.

Secundäre Baumwolle direct färbende Disazofarbstoffe erhält man nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 129 494), indem man entweder die Diazoverbindung eines sonst nicht zur Darstellung von substantiven Farbstoffen geeigneten Amins auf 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure in alkalischer Lösung einwirken lässt, die entstehende Amidoazoverbindung weiter diazotirt und nun mit einer beliebigen Endcomponente in bekannter Weise vereinigt. — Beispiel I. Der aus 9,3 k diazotirtem Anilin und 23,9 k 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure in alkalischer Lösung dargestellte Monoazofarbstoff wird mit 7 k Natriumnitrit in bekannter Weise weiter diazotirt und die entstehende Diazoazoverbindung, ob direct oder nach vorheriger Isolirung, in eine sodaalkalische Lösung von 23,9 k 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure einlaufen lassen. Der so gebildete und dann in üblicher Weise isolirte Farbstoff färbt Baumwolle in Bordeauxtönen von grosser Klarheit und Lichtechtheit an. — II. 23,9 k 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure werden mittels 7 k Natriumnitrit und 25 k Salzsäure von 30 Proc. in die Diazoverbindung übergeführt und hierauf mit einer Lösung von 23,9 k

2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure und 18 k Soda vereinigt. Zu dem so erhaltenen Monoazofarbstoff gibt man die Diazoverbindung aus 9,3 k Anilin. Die Kuppelung tritt sehr schnell und glatt ein und man erhält ein in jeder Beziehung mit dem in Beispiel I beschriebenen Farbstoff identisches Product. — III. 14,3 k α-Naphtylamin werden diazotirt und in die alkalische Lösung von 23,9 k 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure einlaufen gelassen. Die aus dem entstehenden Monoazofarbstoff durch Zugabe von 7 k Natriumnitrit und Ansäuern mit Salzsäure darzustellende Diazoazoverbindung wird filtrirt und alsdann mit der Lösung des Natriumsalzes von 22,3 k 1.6-Naphtylaminsulfosäure vereinigt. Nach längerem Rühren und Zugabe von essigsaurem Natrium ist die Bildung des Farbstoffes vollendet. Man versetzt alsdann mit einer zur alkalischen Reaction genügenden Menge Soda und isolirt in gewöhnlicher Weise. Der Farbstoff färbt Baumwolle mit blauvioletten Tönen an und lässt sich in Substanz oder auf der Faser weiter diazotiren und entwickeln. — IV. Die 7 k Natriumnitrit entsprechende Menge 1.4-Naphtylaminsulfosäure wird in üblicher Weise diazotirt und in eine sodaalkalische Lösung von 23,9 k 2.5-Amidonaphtol-7-sulfosäure einlaufen gelassen. Der so gebildete Monoazofarbstoff wird in bekannter Weise mit Hilfe von 7 k Natriumnitrit in die Diazoazoverbindung übergeführt. Die letztere wird durch Filtriren isolirt, darauf mit Eiswasser zu einer Paste angerührt und in eine Lösung von 14,3 k α-Naphtylamin in der nöthigen Menge Salzsäure eingetragen und etwa 24 Stunden gerührt. Durch vorsichtigen Zusatz von Natriumacetat wird die Kuppelung beschleunigt. Der schliesslich in üblicher Weise in das Natronsalz verwandelte und dann isolirte Diazofarbstoff färbt Baumwolle in rothstichig blauen Nüancen an. Er lässt sich in Substanz und auf der Faser weiter diazotiren und entwickeln. — In folgender Tabelle sind die Nüancen einer Reihe der nach diesem Verfahren erhältlichen Farbstoffe angeführt.

Farbstoff aus:			färbt Baumwolle
o-Toluidin +	2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure	+ 2-Naphtylamin-8-sulfosäure	roth
Anilin +	2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure	+ 2-Naphtol-6-sulfosäure	blaustichig roth
p-Toluidin +	2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure	+ 1-Naphtol-4-sulfosäure	rothstichig bordeaux
Anilin +	2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure	+ 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure	bordeaux
p-Phenetidin +	2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure	+ 2-Naphtylamin-6-sulfosäure	rothviolett
p-Phenetidin +	2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure	+ 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure	rothviolett
p-Xylidin +	2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure	+ 1-Naphtylamin-4-sulfosäure	violett
α-Naphtylamin +	2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure	+ 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure	blauviolett
α-Naphtylamin +	2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure	+ 1-Naphtylamin-6-sulfosäure	blauviolett
β-Naphtylamin +	2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure	+ 1.8-Amidonaphtol-4-sulfosäure	rothstichig blau
1.4-Naphtionsäure +	2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure	+ α-Naphtylamin	rothstichig blau
p-Phenetidin +	2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure	+ p-Tolyl-1.8-Naphtylaminsulfosäure	blau
p-Phenetidin +	2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure	+ 2.8-Amidonaphtol-6-sulfosäure	violettschwarz
p-Amidosalicylsäure +	2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure	+ 2.8-Amidonaphtol-6-sulfosäure	blauschwarz

Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen der Anthracenreihe der Farbenfabriken vorm. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 127 532) besteht darin, dass man statt der im Pat. 114 199 verwendeten Halogenchinizarine hier Dibromerythrooxyanthrachinon mit primären aromatischen Aminen condensirt. — 10 k Erythrooxyanthrachinondibromid werden mit 100 k p-Toluidin auf 80 bis 100° erwärmt, bis eine Probe der Schmelze sich in Chloroform mit blauer Farbe löst. Die Aufarbeitung der Schmelze geschieht in bekannter Weise. Der Farbstoff wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig in blauen Nadeln erhalten, welche sich in Schwefelsäure mit grüner, in Anilin mit blauer Farbe lösen. Auf Zusatz von Borsäure zur schwefelsauren Lösung geht die Farbe in Blau über. Durch Erwärmen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 100° geht das Product in seine Sulfosäure über, welche Wolle in saurem Bade in schönen, blauen, echten Tönen anfärbt; auf chromgebeizter Wolle erhält man schöne, grünblaue Nüancen. — Ganz analoge Farbstoffe erhält man, wenn man an Stelle des p-Toluidins andere primäre aromatische Amine auf Dibromerythrooxyanthrachinon einwirken lässt. Man erhält hierbei Producte, welche durch Sulfiren werthvolle blaufärbende Farbstoffsulfosäuren liefern.

Substantive Azofarbstoffe. Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 128 195) beschreiben eine Abänderung in dem Verfahren des Pat. 126 801 zur Darstellung von ungebeizte Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle der daselbst verwendeten Dioxydinaphtyläthylendiamindisulfosäure hier die durch Einwirkung von Chloracetylchlorid oder dessen Ersatzmitteln auf die 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure entstehende Dioxycarbonylmethylendinaphtylamindisulfosäure mit 1 oder mit 2 Mol. einer und derselben Diazoverbindung, oder mit je einem Molecül zweier verschiedener Diazoverbindungen bez. den äquivalenten Mengen von Tetrazoverbindungen kuppelt. — Beispiel I. Eine aus 18,6 k Anilin in üblicher Weise hergestellte Diazobenzolchloridlösung wird zu einer mit überschüssiger Soda versetzten Lösung von 51,8 k Dioxycarbonylmethylendinaphtylamindisulfosäure unter gutem Rühren allmählich zugegeben. Nach mehreren Stunden ist die Farbstoffbildung beendet. Es wird nun angewärmt, ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in schwach alkalischem Bade orangeroth. — II. Eine aus 19,7 k Amidoazobenzol in üblicher Weise hergestellte Diazolösung wird zu einer schwach essigsauren, mit überschüssigem Natriumacetat versetzten Lösung von 51,8 k Dioxycarbonylmethylendinaphtylamindisulfosäure unter guten Rühren zufliessen gelassen. Nach etwa 12 Stunden ist die Farbstoffbildung beendet. Es wird angewärmt, mit Soda alkalisch gemacht, ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in blaurothen Tönen an. — III. In eine mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von 51,8 k Dioxycarbonylmethylendinaphtylamindisulfosäure wird unter Rühren allmählich eine aus 30 k p-Amidoacetanilid hergestellte Diazolösung einfliessen ge-

lassen. Nachdem die Farbstoffbildung beendet ist, wird angewärmt, ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem Bade in klaren, blaustichig rothen Tönen an. — IV. 9,3 k Anilin werden in üblicher Weise diazotirt und unter Rühren in eine mit überschüssigem Natriumacetat versetzte Lösung von 51,8 k Dioxycarbonylmethylendinaphtylamindisulfosäure einfliessen gelassen. Nach mehrstündigem Rühren ist die Bildung des Monoazofarbstoffes beendet. Es wird nun mit Soda alkalisch gemacht und eine aus 12,1 k p-Xylidin hergestellte Diazolösung allmählich zugegeben. Das Gemisch muss zum Schluss alkalisch reagiren. Nach mehrstündigem Rühren ist auch die Bildung des Disazofarbstoffes beendet. Es wird nun angewärmt, ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff liefert auf ungebeizter Baumwolle ein klares Roth. — V. 13,7 k m-Amidobenzoësäure werden in üblicher Weise in die Diazoverbindung übergeführt und die erhaltene Lösung derselben unter Rühren in eine mit überschüssigem Natriumacetat versetzte, schwach essigsaure Lösung von 51,8 k Dioxycarbonylmethylendinaphtylamindisulfosäure allmählich einfliessen gelassen. Sobald die erste Kuppelung vollendet ist, wird Soda im Ueberschuss zugegeben und eine aus 15 k p-Amidoacetanilid hergestellte Diazolösung eingerührt. Nach mehreren Stunden ist die Farbstoffbildung vollendet. Es wird angewärmt, ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in blaurothen Tönen an. — VI. Zu einer schwach essigsauren, mit überschüssigem Natriumacetat versetzten Lösung von 51,8 k Dioxycarbonylmethylendinaphtylamindisulfosäure wird eine aus 22,3 k 2-Naphtylamin-6-monosulfosäure in üblicher Weise dargestellte Diazoverbindung allmählich unter Rühren zugegeben. Sobald die Bildung des Monoazofarbstoffes beendet ist, wird mit Soda alkalisch gemacht und eine aus 13,7 k p-Phenetidin erhaltene Diazolösung allmählich einfliessen gelassen. Das Gemisch muss zum Schluss alkalisch reagiren. Nach Verlauf von etwa 12 Stunden ist die zweite Kuppelung ebenfalls beendet. Es wird angewärmt, ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff liefert auf ungebeizter Baumwolle ein blaustichiges Roth. — VII. Eine aus 24,4 k Dianisidin in üblicher Weise dargestellte Tetrazolösung wird in eine mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von 51,8 k Dioxycarbonylmethylendinaphtylamindisulfosäure unter Rühren einfliessen gelassen. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist nach mehrstündigem Rühren beendet. Es wird angewärmt und der Farbstoff durch Aussalzen isolirt. Derselbe wird gepresst und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle rothstichig blau. In nachstehender Tabelle sind die Nüancen einer Anzahl der nach dem vorliegenden Verfahren erhältlichen Farbstoffe angeführt (siehe S. 268).

Verfahren zur Darstellung lichtechter rother bis rothvioletter Baumwollfarbstoffe der Farbenfabriken vorm. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 129 388) besteht darin, dass man die Tetrazoverbindung der p-p-Diamidodiphenylharnstoffdisulfosäure in neu-

Farbstoff aus:		färbt Baumwolle
1) 1 Mol. Amidobenzol	+ 1 Mol. Dioxycarbonylmethylen-dinaphtylamindisulfosäure	blauroth
2) 2 „ Anilin		orangeroth
3) 2 „ p-Amidoacetanilid		blaustichig roth
4) 2 „ o-Anisidin		desgl.
5) 2 „ Amidoazobenzol		blauroth
6) 2 „ β Naphtylamin		blaustichig roth
7) 1 „ Anilin / 1 „ p-Xylidin		roth
8) 1 „ m-Amidobenzoësäure / 1 „ p-Amidoacetanilid		blauroth
9) 1 „ 2-Naphtylamin-6-sulfosäure / 1 „ p-Phenetidin		desgl.
10) 1 „ Dianisidin		rothstichig blau

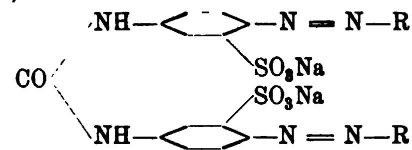
traler oder saurer Lösung mit 2.8-Amidonaphtol und dessen Sulfosäuren bez. den in der Amidogruppe alkylirten Derivaten dieser Körper kuppelt. — I. 45 k des Natronsalzes der p-p-Diamidodiphenylharnstoffdisulfosäure werden in üblicher Weise mit Hilfe von 42 k Salzsäure von 36,5 Proc. und 14 k Natriumnitrit diazotirt. Die abfiltrirte Tetrazoverbindung wird in eine Lösung von 57 k des neutralen Natronsalzes der 2.8-Amidonaphtol-6-monosulfosäure γ in 125 *l* Wasser eingetragen. Nach etwa 12stündigem Rühren ist die Farbstoffbildung beendet. Der gebildete dicke Brei wird durch Zusatz von heissem Wasser gelöst und aus dieser Lösung der neue Farbstoff durch Zusatz von Kochsalz isolirt. Er färbt ungebeizte Baumwolle in klaren rothen Tönen von hervorragender Lichtechtheit an. — II. Die in der im Beispiel I angegebenen Weise aus 45 k des Natronsalzes der p-p-Diamidodiphenylharnstoffdisulfosäure erhaltene Tetrazoverbindung wird in eine concentrirte Lösung von 40 k des salzsauren Salzes des 2.8-Amidonaphtols eingerührt. Die Mischung wird auf etwa 60° erwärmt und nach und nach so lange eine 25proc. Lösung von essigsaurem Natron hinzugefügt, bis die Farbstoffbildung beendet ist. Dann wird mit Natronlauge neutralisirt und der ausgeschiedene Farbstoff abfiltrirt. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle in violettrothen Tönen an. In analoger Weise verfährt man, wenn man an Stelle der 2.8-Amidonaphtol-6-sulfosäure, die durch Sulfirung des 2.8-Amidonaphtols erhältlichen Monosulfosäuren verwendet bez. das 2.8-Amidonaphtol und seine Sulfosäuren durch die oben erwähnten Alkylderivate dieser Körper ersetzt. In folgender Tabelle (siehe S. 269) sind die Nüancen einer Anzahl der neuen Farbstoffe angegeben.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 131513) hat sich ergeben, dass man diese Farbstoffe auch in der Weise erhalten kann, dass man 2 Mol. der Monoazofarbstoffe der allgemeinen Formel:

$$NH_2-C_6H_3(SO_3Na)-N=N-R$$

Farbstoff aus	färbt Baumwolle
p-p-Diamidodiphenylharnstoffdisulfosäure + 2 Mol. 2.8-Amidonaphtol	violettroth
p-p-Diamidodiphenylharnstoffdisulfosäure + 2 Mol. 2.8-Amidonaphtol-5-sulfosäure	roth
p-p-Diamidodiphenylharnstoffdisulfosäure + 2 Mol. 2.8-Amidonaphtol-6-sulfosäure	roth
p-p-Diamidodiphenylharnstoffdisulfosäure + 2 Mol. 2.8-Methylamidonaphtol	rothviolett
p-p-Diamidodiphenylharnstoffdisulfosäure + 2 Mol. 2.8.6-Aethylamidonaphtolsulfosäure	blaustichigroth

in welcher R die Radicale des 2.8-Amidonaphtols, dessen Sulfosäuren oder der in der Amidogruppe alkylirten Derivate dieser Körper bedeutet, durch Einwirkung von Phosgen in die entsprechenden Disazofarbstoffe (Harnstoffderivate) der Formel:



überführt. Die Monoazofarbstoffe können dadurch erhalten werden, dass man entweder die durch Kuppeln von diazotirter p-Nitranilin-o-sulfosäure mit 2.8-Amidonaphtol oder seinen obengenannten Derivaten erhaltenen Farbstoffe reducirt, oder in den entsprechenden Farbstoffen aus diazotirter Acetylparaphenylendiaminsulfosäure die Acetylgruppe abspaltet. — In eine Lösung des Farbstoffes p-Phenylendiaminsulfosäure-azo-2.8-amidonaphtol-6-sulfosäure, die mit der nöthigen Menge Soda versetzt ist, um alle frei werdende Salzsäure zu binden, wird bei gewöhnlicher Temperatur Phosgen in langsamem Strome unter Rühren eingeleitet. Die Reaction ist beendet, wenn kein unveränderter Monoazofarbstoff mehr nachweisbar ist. Der so erhaltene Disazofarbstoff wird ausgesalzen, filtrirt und getrocknet. — Die so hergestellten Farbstoffe zeigen die gleichen Eigenschaften, wie die entsprechenden nach dem Verfahren des Hauptpatentes erhältlichen.

Verfahren zur Darstellung von ungebeizte Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffen der Farbenfabriken vorm. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 132 537) besteht darin, dass man die nach Pat. 129 417 u. 129 418 erhältlichen, freie Hydroxylgruppen enthaltenden Guanidinderivate mit 1, 2 oder 3 Mol. einer und derselben Diazoverbindung oder verschiedener Diazoverbindungen, die ganz oder theilweise durch die äquivalenten Mengen von Tetrazoverbindungen ersetzt sein können, kuppelt. — Beispiel I. In eine schwach essigsaure, mit überschüssigem Natriumacetat versetzte Lösung von 57,9 k Phenyldioxydinaphtylguanidindisulfosäure (erhalten durch Condensation von

Anilin mit dem von der 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure sich ableitenden Thioharnstoff) wird unter gutem Rühren eine in üblicher Weise aus 9,3 k Anilin hergestellte Diazobenzolchloridlösung einfliessen gelassen. Nach mehrstündigem Rühren ist die Farbstoffbildung beendet, es wird mit Soda alkalisch gemacht, ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle orange. — II. Eine aus 28,6 k α-Naphtylamin hergestellte Diazonaphtalinchloridlösung wird unter gutem Rühren zu einer mit genügender Menge Soda versetzten Lösung von 50,3 k Dioxydinaphtylguanidindisulfosäure (durch Condensation von Ammoniak mit dem von der 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure sich ableitenden Thioharnstoff dargestellt) allmählich zugegeben. Die Farbstoffbildung tritt sofort ein. Nach mehrstündigem Rühren wird erwärmt, ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle rothviolett. — III. Eine in üblicher Weise aus 9,3 k Anilin hergestellte Diazobenzolchloridlösung wird zu einer mit überschüssigem Natriumacetat versetzten Lösung von 50,3 k der in Beispiel II verwendeten Dioxydinaphtylguanidindisulfosäure allmählich zugegeben. Sobald die Kuppelung beendet ist, wird mit Soda alkalisch gemacht und eine aus 15 k Acetyl-p-phenylendiamin hergestellte Diazolösung allmählich einfliessen gelassen. Das Gemisch muss zum Schluss alkalisch reagiren. Nach Verlauf von etwa 12 Stunden ist die zweite Kuppelung ebenfalls beendet. Es wird angewärmt, ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff liefert auf ungebeizter Baumwolle ein klares Roth. — IV. 30 k Acetyl-p-phenylendiamin werden in üblicher Weise diazotirt und in eine mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von 50,3 k Dioxydinaphtylguanidindisulfosäure (aus dem von der 2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure sich ableitenden Thioharnstoff durch Condensation mit Ammoniak erhalten) einfliessen gelassen. Nach etwa 12stündigem Rühren wird angewärmt, ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in blaurothen Tönen an. — V. Zu einer mit überschüssiger Soda versetzten Lösung von 50,3 k Dioxydinaphtylguanidindisulfosäure (erhalten durch Condensation von Ammoniak mit den gemischten, von der 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure und der 2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure derivirenden Thioharnstoff) wird eine in üblicher Weise aus 24,6 k o-Anisidin hergestellte Diazolösung unter Rühren einfliessen gelassen. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist nach mehrstündigem Rühren beendet. Es wird angewärmt, der Farbstoff ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle blauroth. — VI. Zu einer mit überschüssiger Soda versetzten Lösung von 57,9 k der in Beispiel I verwendeten Phenyldioxydinaphtylguanidindisulfosäure wird allmählich unter Rühren eine aus 30 k p-Amidoacetanilid hergestellte Diazolösung zugegeben. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist nach mehrstündigem Rühren beendet. Es wird nun angewärmt und der Farbstoff ausgesalzen und getrocknet. Er färbt ungebeizte Baumwolle in klaren, blaustichig rothen Tönen an. — VII. 9,3 k Anilin werden in üblicher Weise in die Diazoverbindung über-

geführt und diese unter gutem Rühren in eine mit überschüssigem essigsaurem Natron versetzte Lösung von 57,9 k der in Beispiel I verwendeten Phenyldioxydinaphtylguanidindisulfosäure einfliessen gelassen. Sobald die Kuppelung beendet ist, wird Soda im Ueberschuss zugegeben und alsdann eine aus 15 k p-Amidoacetanilid hergestellte Diazolösung allmählich zugefügt. Nachdem auch die zweite Kuppelung beendet ist, wird der Farbstoff ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Derselbe gibt auf ungebeizte Baumwolle ausgefärbt ein klares, gelbstichiges Roth. — VIII. Man lässt eine aus 36,3 k (3 Mol.) p-Xylidin in üblicher Weise bereitete Diazolösung unter Rühren in eine mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von 72,5 k (1 Mol.) Naphtoldioxyguanidintrisulfosäure (erhalten durch Condensation von 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure mit dem von der 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure derivirenden Thioharnstoff) zufliessen. Nach mehreren Stunden ist die Farbstoffbildung beendet. Es wird angewärmt, der Farbstoff ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Derselbe zieht auf ungebeizter Baumwolle in klaren rothen Nüancen auf. — IX. Eine in üblicher Weise aus 14,3 k (1 Mol.) β-Naphtylamin hergestellte Diazonaphtalinchloridlösung wird unter Rühren zu einer mit überschüssigem Natriumacetat versetzten Lösung von 72,5 k (1 Mol.) der in Beispiel VIII verwendeten Naphtoldioxyguanidintrisulfosäure allmählich zugegeben. Sobald die Bildung des Monoazofarbstoffes beendet ist, wird Soda im Ueberschuss zugefügt und eine aus 24,6 k (2 Mol.) o-Anisidin hergestellte Diazolösung allmählich zufliessen gelassen. Nach mehrstündigem Rühren ist auch die zweite Kuppelung beendet. Es wird angewärmt, ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff liefert auf ungebeizter Baumwolle ein klares Blauroth. — X. In eine schwach essigsaure, mit der nöthigen Menge Natriumacetat versetzte Lösung von 72,5 k der in Beispiel VIII verwendeten Naphtoldioxyguanidintrisulfosäure wird eine in üblicher Weise aus 19,7 k Amidoazobenzol hergestellte Diazoverbindung allmählich unter Rühren einfliessen gelassen. Sobald die Kuppelung beendet ist, wird eine aus 14,3 k β-Naphtylamin hergestellte Diazonaphtalinchloridlösung zugegeben, wobei dafür Sorge getragen werden muss, dass Natriumacetat im Ueberschuss vorhanden ist. Es wird nun weiter gerührt, bis auch die zweite Kuppelung zu Ende geführt ist; alsdann wird Soda im Ueberschuss zugegeben und eine aus 10,7 k p-Toluidin bereitete Diazolösung unter Rühren einfliessen gelassen. Nach mehreren Stunden ist auch die dritte Kuppelung beendet. Es wird nun angewärmt, der Farbstoff ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle in schwach alkalischem Bade blauroth.

Verfahren zur Darstellung neuer Baumwollfarbstoffe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 134 932) besteht darin, dass man die Tetrazoverbindungen des m-Diamidodiphenylharnstoffes oder seiner Homologen entweder mit 2 Mol. 2,5-Amidonaphtol-7-sulfosäure vereinigt oder (in beliebiger Reihenfolge) mit 1 Mol. 2,5-Amidonaphtol-7-sulfosäure und 1 Mol. einer

nicht diazotirbaren Monosulfosäure oder Monocarbonsäure kuppelt. — I. 24,2 k Diamidodiphenylharnstoff werden in Wasser unter Zusatz von 42 k Salzsäure (36,5proc.) gelöst, kalt mit 14 k Natriumnitrit diazotirt und mit einer Lösung von 50 k 2, 5, 7-Amidonaphtolsulfosäure und 40 k calc. Soda vereinigt. Die Bildung des Farbstoffs tritt sofort ein. Der orangerothe Niederschlag wird in üblicher Weise isolirt und getrocknet. — II. Eine in gleicher Weise wie in Beispiel I hergestellte Tetrazoverbindung wird schnell in eine sodaalkalische Lösung von 25 k 2, 8-naphtolsulfosaurem Natron gegossen. Nach Bildung des Zwischenproductes wird in üblicher Weise mit 25 k 2, 5, 7-Amidonaphtolsulfosäure weiter gekuppelt. — III. Eine in gleicher Weise wie in Beispiel I hergestellte Tetrazoverbindung wird in eine Lösung von 18 k Salicylsäure und 90 k calc. Soda gegossen. Nach Bildung des Zwischenproductes wird in üblicher Weise mit 25 k 2, 5, 7-Amidonaphtolsulfosäure weiter gekuppelt. — Die neuen Farbstoffe färben Baumwolle orange bis roth und gehen durch Diazotirung und Entwickelung mit β-Naphtol in lebhafte Bordeaux über. Es macht in Bezug auf die Nüance keinen erheblichen Unterschied aus, ob neben der 2, 5, 7-Amidonaphtolsulfosäure noch eine der anderen oben erwähnten Componenten in den Farbstoffen enthalten ist, auch unterscheiden sich die gemischten Farbstoffe nach der Entwickelung nur wenig von der Combination der Harnstoffe mit 2 Mol. 2, 5, 7-Amidonaphtolsulfosäure.

Substantive Azofarbstoffe. Dieselben Farbenfabriken (D. R. P. Nr. 135 167) beschreiben eine Abänderung in dem Verfahren des Hauptpat. 122 904 und des Zusatzpat. 126 133 zur Darstellung von ungebeizte Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffen, darin bestehend, dass man an Stelle der daselbst verwendeten Harnstoffe bez. Thioharnstoffe gemischte Harnstoffe bez. Thioharnstoffe aus solchen Amidonaphtolsulfosäuren, welche die Amidogruppe nicht in Ortho-, Meta- oder Peristellung zur Hydroxylgruppe enthalten, mit Diazoverbindungen vereinigt. Beispiel I. In eine schwach essigsaure, mit überschüssigem Natriumacetat versetzte Lösung von 50,4 k der aus gleichen Theilen 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure und 1-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure erhältlichen Carbonyldioxydinaphtylamindisulfosäure der Formel:

HO_3S — $C_{10}H_5$(OH) — NH — CO — NH — $C_{10}H_5$(OH) — SO_3H

lässt man unter gutem Rühren eine Diazobenzolchloridlösung, in üblicher Weise aus 9,3 k Anilin hergestellt, einfliessen. Nach etwa 12stündigem Rühren ist die Farbstoffbildung beendet. Es wird angewärmt, mit der nöthigen Menge Soda alkalisch gemacht, ausgesalzen, gepresst und ge-

trocknet. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in schwach alkalischem Bade in orangerothen Nüancen. — II. Eine aus 21,4 k p-Toluidin in üblicher Weise dargestellte Diazolösung wird unter gutem Rühren zu einer mit überschüssiger Soda versetzten Lösung von 50,4 k Carbonyldioxydinaphtylamindisulfosäure der Constitution:

OH

HO_3S — — NH — CO — NH — — SO_3H

OH

(aus gleichen Theilen 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure und 2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure hergestellt) zufliessen gelassen. Nach mehrstündigem Rühren wird angewärmt, ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle roth. — III. Zu einer schwach essigsauren, mit überschüssigem Natriumacetat versetzten Lösung von 52 k Thiocarbonyldioxydinaphtylamindisulfosäure der Constitution:

OH

HO_3S — — NH — CS — NH — — SO_3H

OH

(aus gleichen Theilen 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure und 2 Amido-8-naphtol-6-sulfosäure hergestellt) wird eine aus 9,3 k Anilin in üblicher Weise hergestellte Diazobenzolchloridlösung allmählich zugegeben. Nach beendeter Kuppelung wird mit Soda alkalisch gemacht und eine aus 15 k p-Amidoacetanilid hergestellte Diazolösung einfliessen gelassen. Es muss bis zuletzt alkalische Reaction vorhanden sein. Nach etwa 12 Stunden ist die zweite Kuppelung beendet. Es wird angewärmt, ausgesalzen, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff liefert auf ungebeizter Baumwolle ein blaustichiges Roth. — IV. Eine aus 18,4 k Benzidin in üblicher Weise dargestellte Tetrazolösung wird in eine mit überschüssiger Soda versetzte Lösung von 52 k der aus gleichen Theilen 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure und 1-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure erhältlichen Thiocarbonyldioxydinaphtylamindisulfosäure der Formel:

HO_3S — — NH — CS — NH

OH

— SO_3H

OH

einfliessen gelassen. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist nach mehrstündigem Rühren beendet. Der Farbstoff wird in üblicher Weise isolirt. Er färbt ungebeizte Baumwolle in rothstichig blauen Nüancen.

Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden Azofarbstoffen der Farbenfabriken vorm. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 132 511) besteht darin, dass man auf durch Combination von 1 Mol. Diazoverbindung mit 1 Mol. einer solchen β-Amidonaphtolsulfosäure, welche die Amidogruppe nicht in Ortho- oder Metastellung zur Hydroxylgruppe enthält, in alkalischer Lösung dargestellten Azofarbstoffe Phosgen einwirken lässt. — Zu einer wässerigen Lösung von 10 k Natriumsalz des durch Combination von Diazobenzolchlorid mit 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure in alkalischer Lösung hergestellten Monoazofarbstoffes wird eine Lösung von 20 bis 30 k calc. Soda zugefügt und nun bei 40 bis 50° Phosgen in langsamem Strome unter gutem Rühren eingeleitet. Die ursprünglich reingelbe Farbe der Lösung geht allmählich in eine rothgelbe über. Die Reaction ist beendet, wenn kein unveränderter Monoazofarbstoff mehr nachweisbar ist. Der entstandene Disazofarbstoff, dem die Constitution

SO_3Na — NH.CO.NH — SO_3Na

$C_6H_5.N=N$ — OH — OH — $N=N.C_6H_5$

zukommt, ist identisch mit dem im Pat. 112 904, Beispiel II, beschriebenen. — In derselben Weise werden die analogen Farbstoffe erhalten, wenn man an Stelle der Diazoverbindung des Anilins die Diazoverbindungen anderer Amine auf β-Amidonaphtolsulfosäuren, welche die Amido- und Hydroxylgruppe nicht in Ortho- oder Metastellung zu einander enthalten, einwirken lässt und die erhaltenen Farbstoffe in alkalischer Lösung mit Phosgen behandelt.

Nach dem Zusatzpat. (D. R. P. Nr. 133 466) lässt man anstatt Phosgen hier Schwefelkohlenstoff auf solche Azofarbstoffe einwirken, welche durch Combination von 1 Mol. Diazoverbindung mit 1 Mol. einer solchen β-Amidonaphtolsulfosäure, welche die Amidogruppe nicht in Ortho- oder Metastellung zur Hydroxylgruppe enthält, in alkalischer Lösung erhältlich sind. — Eine wässerige Lösung von 10 k Natriumsalz des durch Combination von Diazobenzolchlorid mit 2-Amido-5-naphtol-7-monosulfosäure in alkalischer Lösung hergestellten Monoazofarbstoffes wird mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, 6 bis 8 k Schwefelkohlenstoff und 150 bis 200 g Schwefelpulver zugegeben und am Rückflusskühler gekocht. Es entweicht reichlich Schwefelwasserstoff. Wenn in einer Probe kein unveränderter Monoazofarbstoff mehr nachweisbar ist, wird der Alkohol und überschüssige Schwefelkohlenstoff abdestillirt, die Farbstofflösung von ausgeschiedenem Schwefel abfiltrirt und der

Farbstoff ausgesalzen. Der entstandene Disazofarbstoff färbt ungebeizte Baumwolle in lebhaften orangen Tönen an. Er ist identisch mit dem entsprechenden Farbstoff des Pat. 126 133. — In derselben Weise werden die analogen Farbstoffe erhalten, wenn man die Diazoverbindung des Anilins durch die Diazoverbindungen anderer Amine ersetzt und die durch Vereinigung dieser Diazoverbindungen mit β-Amidonaphtolsulfosäuren in alkalischer Lösung dargestellten Azofarbstoffe der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff unterwirft.

Verfahren zur Darstellung brauner Wollfarbstoffe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 127 419) besteht darin, dass man Mononitro-o-amidophenolsulfosäuren diazotirt und mit m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin oder deren Sulfosäuren umsetzt. — I. 23,4 k Nitroamidophenolsulfosäure

OH
NH_2 ⬡ NO_2
SO_3H

werden mit 32 k Salzsäure und 6,9 k Nitrit in die Diazoverbindung übergeführt und diese in eine Lösung von 10,8 k m-Phenylendiamin und 26 k essigsaurem Natron eingetragen. Der Farbstoff bildet sich sofort; man lässt kurze Zeit stehen und salzt aus. Der Farbstoff bildet ein grünlichbraunes Pulver, das sich in Wasser etwas gelber löst. Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist gelbroth. — II. 25,6 k nitroamidophenolsulfosaures Natron

OH
NaO_3S ⬡ NH_2
NO_2

werden in Wasser gelöst und mit 30 k Salzsäure und 6,9 k Nitrit diazotirt. Die gelb gefärbte Diazolösung lässt man nun einlaufen in eine Lösung von 20,2 k m-Toluylendiaminsulfosäure und 30 k Soda. Die Farbstoffbildung ist nach etwa 24 Stunden beendet; man salzt den Farbstoff in der gewöhnlichen Weise aus, filtrirt und trocknet. Der Farbstoff bildet ein braunes Pulver, er löst sich in Wasser braun auf; auf Zusatz verdünnter Alkalien verändert sich die Farbe nicht. Conc. Schwefelsäure löst ihn mit gelbbrauner Farbe. Wolle färbt er braun an, welche Farbe beim Nachbehandeln mit Bichromat sehr an Tiefe zunimmt.

Verfahren zur Darstellung eines rothen, zur Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffes derselben Farbwerke (D. R. P. Nr. 128 456) besteht darin, dass man diazotirte p-Nitranilin-o-sulfosäure mit β-Naphtol vereinigt. — 1,2 k p-nitranilin-o-sulfosaures Ammon werden in verdünnter Lösung mit Salzsäure und Nitrit diazotirt unter Vermeidung eines erheblichen Salzsäure-

überschusses und die Diazoverbindung langsam in eine Lösung von 1,5 k β-Naphtol in der äquivalenten Menge Natronlauge und Zusatz von 0,35 k Soda einfliessen gelassen. Der Farbstoff bildet sich sofort als rother metallisch glänzender Niederschlag. Nur zum geringen Theile ist er gelöst und kann durch Zusatz von wenig Salz völlig abgeschieden werden. — Der Farbstoff stellt als solcher in reinem Zustande ein rothes Pulver dar, das starken gelben Metallglanz besitzt; er ist schwer löslich in Wasser, zeigt in feinster Vertheilung eine intensiv bläulich rothe Nüance und wird zweckmässig in Pastenform verwendet. Der Farbstoff bildet mit Erdalkalien und Metallen intensiv gefärbte Farblacke von reiner Nüance; z. B. ist der billige Kalklack von grösserer Schönheit und Echtheit als der der Ponceaux.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 129 539) ist auch der isomere Monoazofarbstoff aus diazotirter o-Nitranilin-p-sulfosäure durch Vereinigen mit β-Naphtol in hohem Grade zur Herstellung von echten Farblacken brauchbar. Die mittels dieses Farbstoffes erhältlichen Lacke sind wesentlich gelber als die Farblacke aus dem isomeren Farbstoffe und zeigen bessere Echtheitseigenschaften als die seither mit anderen Azofarbstoffen erhaltenen Farblacke von gleicher Nüance, z. B. von Brillantorange, dem Azofarbstoff aus diazotirtem Anilin und β-Naphtolsulfosäure Schäffer. Die Darstellungsweise des Farbstoffes aus diazotirter o-Nitranilin-p-sulfosäure und β-Naphtol ist die gleiche wie die des isomeren Farbstoffes aus p-Nitranilin-o-sulfosäure, nur dass der erstere Farbstoff etwas leichter löslich ist und mit einer grösseren Salzmenge abgeschieden werden muss. — Der Farbstoff hat in Pulverform wie in Pastenform ein orangefarbenes Aussehen und zeigt einen gelben metallischen Schimmer; in kaltem Wasser ist er schwer, in heissem leichter löslich. Die Farblacke haben eine leuchtende Orangenüance und zeichnen sich besonders durch gute Lichtechtheit aus.

Disazofarbstoff für Wolle. Nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 128 619) wurde gefunden, dass die o-p-Diamido-o-phenolsulfosäure sich zur Darstellung von Disazofarbstoffen verwenden lässt. Bei o-p-Diamidophenol-o-sulfosäure wurde die Beobachtung gemacht, dass sie sich diazotiren und dann mit zwei gleichen oder verschiedenen Aequivalenten eines Amins oder Phenols bez. Derivaten derselben vereinigen lässt. Unter den so zugänglichen Disazofarbstoffen ist derjenige, welcher durch Combination mit 2 Mol. β-Naphtol entsteht, werthvoll durch seine Echtheitseigenschaften. — Die o-p-Diamidophenol-o-sulfosäure kann dargestellt werden, indem man 30,2 k des sauren Kalisalzes der o-p-Dinitrophenol-o-sulfosäure mit 100 k heissem Wasser übergiesst und nach Zusatz von 140 k Salzsäure allmählich 40 k Zinkstaub einträgt. Es entsteht zuerst eine braunrothe Lösung, welche schliesslich farblos wird. Die o-p-Diamidophenol-o-sulfosäure befindet sich als salzsaures Salz in Lösung und kann als solches aus derselben durch starkes Abkühlen abgeschieden werden. Die o-p-Diamidophenol-o-sulfosäure wie ihre Alkalisalze sind

in Wasser leicht löslich. Mit Nitrit und Salzsäure behandelt, gibt die Säure eine gelbbraune lösliche Tetrazoverbindung. — 20,4 k o-p-Diamidophenol-o-sulfosäure werden mit 60 k Salzsäure und mit 14,4 k Nitrit in die Tetrazoverbindung übergeführt und diese allmählich eingetragen in eine Lösung von 29,2 k β-Naphtol (2 Mol.) und 60 k Natronlauge. Nach einiger Zeit ist die Farbstoffbildung beendet und man filtrirt den schwer löslichen Farbstoff ab. Er löst sich in Wasser mit blauer Farbe und färbt Wolle in braunen Tönen, welche beim Nachbehandeln mit Bichromat in Schwarz übergehen.

Verfahren zur Darstellung tiefschwarzer substantiver Polyazofarbstoffe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 131 986) besteht darin, dass man den Farbstoff von der Constitution:

p-Phenylendiamin<α-Naphtylaminsulfosäure 1.7 (1.6)
Amidonaphtolsulfosäure G (alkal.)

in eine Monodiazoverbindung überführt und diese mit 1 Mol. eines m-Diamins kuppelt. 0,635 k vom Dinatriumsalz des Farbstoffes der angegebenen Constitution werden nebst 0,069 k Natriumnitrit in etwa 30 *l* Wasser gelöst und die auf etwa 10° abgekühlte Lösung unter gutem Rühren in 10 *l* kalte verdünnte Salzsäure einfliessen gelassen, welche 0,140 k Chlorwasserstoff enthält. Nach kurzem Rühren ist salpetrige Säure nicht mehr nachweisbar. Die Diazoverbindung ist unlöslich; man lässt ihre Suspension unter Rühren in eine Lösung von 0,125 k m-Phenylendiamin in 5 *l* Wasser einfliessen. Nach einigem Rühren erwärmt man langsam auf etwa 40° und setzt vorsichtig Soda zu, bis zur schwach alkalischen Reaction der Flüssigkeit. Der Farbstoff ist nur zum geringen Theil in Lösung und kann durch Zusatz von wenig Salz leicht abgeschieden werden. — In getrocknetem Zustande bildet er ein braunes, metallisch glänzendes Pulver, das sich mit stumpf violetter Farbe in Wasser löst. Ein Zusatz von Ammoniak macht die Farbe etwas blauer. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit graugrüner Farbe; durch Wasserzusatz wird er aus dieser Lösung als violettblauer Niederschlag gefällt. Der Farbstoff färbt Baumwolle in alkalischem Bade direct tiefschwarz. — Der Ersatz des m-Phenylendiamins in vorstehendem Beispiel durch m-Toluylendiamin oder ein anderes, Chrysoïdin bildendes Metadiamin führt zu Farbstoffen, die von färbereitechnischem Standpunkte aus als gleichwerthig gegenüber dem Farbstoff des Beispiels bezeichnet werden können; eine wesentliche Aenderung der Nüance oder sonstigen färberisch wichtigen Eigenschaften wird dadurch nicht bedingt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 131 987) vereinigt man ein Chrysoïdin aus 1 Mol. diazot. Amidonaphtolsulfosäure G und 1 Mol. Metadiamin in alkalischer Lösung mit 1 Mol. p-Diazobenzol-azo-α-Naphtylaminsulfosäure 1.6 (1.7). 3,64 k p-Amidobenzol-azo-α-naphtylaminsulfosaures Natron 1.6 (1.7) werden nebst 0,700 k Natriumnitrit in 150 *l* Wasser gelöst, die Lösung auf 15° gebracht und in 2,6 k rohe Salzsäure, welche

mit 50 *l* Wasser verdünnt und auf etwa 10° abgekühlt ist, einfliessen gelassen; hierbei bildet sich die schwerlösliche, grünlich schimmernde Amidoazoverbindung. Diese Diazoverbindung lässt man in die kalt gehaltene Chrysoïdinlösung einlaufen, welche durch Auflösen von 3,58 k 8-Naphtol-6-sulfosäure-2-azo-m-phenylendiamin, 0,8 k Aetznatron und 1,2 k Soda in der nöthigen Menge Wasser erhalten wird. Man erwärmt langsam auf 60° und fällt den Trisazofarbstoff, der nur zum Theil gelöst ist, mit Kochsalz völlig aus. Die Eigenschaften sowohl dieses Farbstoffes, als auch der mit Hilfe eines anderen Metadiamins dargestellten Combinationen sind die im Hauptpat. angegebenen.

Verfahren zur Darstellung orangegelber bis rother Beizenfarbstoffe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 134 162) besteht darin, dass o-Amidophenol und dessen Substitutionsproducte bez. 2.3-Amidonaphtol-6-sulfosäure diazotirt und mit 1-Phenyl-5-pyrazolonen, welche in der 4-Stellung nicht substituirt sind, gekuppelt werden. — Der Chromlack der Farbstoffe entsteht sowohl beim Färben auf vorgebeizte Wolle, wie beim Nachbehandeln der sauren Färbungen mit Bichromat. Die chromirten Färbungen zeigen eine gute Walkechtheit, sie sind vollständig echt in Bezug auf die übliche Bukskinwalke. — Besonders bemerkenswerth ist die hervorragende Lichtechtheit, welche selbst die von Alizarin und Alizarinorange übertrifft. Es werden z. B. Farbstoffe aus folgenden Diazoverbindungen und Kuppelungssubstanzen dargestellt.

1. Diazoverbindungen von:
2-Amidophenol, Ann. 103, 351,
2-Amidophenol-4-sulfosäure, Ann. 205, 51,
2-Amidophenol-4-carbonsäure, Z. 1866, 648,
2-Amidophenol-6-carbonsäure, Ann. 195, 17,
2-Amidophenol-4-sulfo-6-carbonsäure, Ber. deutsch. 10, 1701,
4-Nitro-2-amidophenol, Ann. 205, 72,
4-Nitro-2-amidophenol-6-sulfosäure, Franz, Pat. 280031,
4-Nitro-2-amidophenol-6-carbonsäure, Ber. deutsch. 12, 1345,
6-Nitro-2-amidophenol-4-sulfosäure, D. R. P. Nr. 93 443,
4.6-Dichlor-2-amidophenol, Ann. Supplem. 7, 189,
4.6-Dinitro-2-amidophenol, Ann. 88, 281; 96, 83,
2.3-Amidonaphtol-6-sulfosäure, Täuber, Naphtalinderivate,
6-Chlor-2-amidophenol-4-sulfosäure (erhalten durch Diazotiren der 6-Nitro-2-amidophenol-4-sulfosäure, Erwärmen der Diazoverbindung mit Salzsäure und Kupferchlorür und Reduction der so erhaltenen 6-Chlor-2-nitrophenol-4-sulfosäure).

2. Als Kuppelungssubstanzen:
1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, Ann. 238, 147,
1-p-Sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon, Ber. deutsch. 25, 1941,
1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure, Ann. 246, 321,
1-p-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure, Ann. 294, 232.
Das Phenylmethylpyrazolon und dessen Sulfosäure geben im Allgemeinen die gelberen, die carboxylhaltigen Pyrazolone die rötheren Farbstoffe.

25 k 6-nitro-2-amidophenol-4-sulfosaures Natrium werden in etwa 4 hl Wasser gelöst und durch Zusatz von 7 k Natriumnitrit und 25 k 30proc. Salzsäure diazotirt. Die klare Diazolösung lässt man unter

Rühren in eine Lösung von 19 k 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon in etwa 2 hl Wasser und 12 k Natronlauge von 40° B. und 6 k Soda oder 7 k kryst. Natriumacetat langsam einlaufen. Nach mehrstündigem Rühren salzt man den Farbstoff mit wenig Salz oder Salzlösung aus. Er stellt ein rothes krystallinisches Pulver dar. — 18,9 k 2-Amidophenol-4-sulfosäure in etwa 6 hl Wasser und 13 k 30proc. Salzsäure gelöst, werden mit 7 k Natriumnitrit diazotirt. Die Diazolösung wird zur Lösung von 35 k Dinatriumsalz der 1-p-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure in etwa 2 hl Wasser zugegeben. Der Farbstoff krystallisirt zum Theil aus; er wird durch Aussalzen völlig als krystallinisches rothbraunes Pulver abgeschieden. Die Bildung des Farbstoffes geht schneller, wenn Soda oder Natriumacetat bei der Kuppelung zugesetzt wird.

Das Zusatzpat. (D. R. P. Nr. 134 163) betrifft die Anwendung der Substitutionsproducte des o-Amidophenols: 3-Amido-2-kresol-5-sulfosäure, 3-Amido-4-kresol-5-sulfosäure, 3-Amido-4-kresol-6-sulfosäure. 112,5 Th. 3-Amido-4-kresol-5-sulfosaures Natron werden in 1000 Th. Wasser gelöst und bei etwa 10° 500 Th. verdünnte kalte Salzsäure, welche 135 Th. Salzsäure von 19° B. enthält, eingegossen. Hierbei scheidet sich die freie Amidokresolsulfosäure aus. Durch Zusatz von 35 Th. Nitrit geht die Ausscheidung in Form der gelben Diazoverbindung in Lösung. Diese Diazolösung lässt man einfliessen in eine Auflösung von 91 Th. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon nebst 22 Th. Aetznatron und 55 Th. Soda in 2000 Th. Wasser. Die Kuppelung ist nach mehrstündigem Rühren bei gewöhnlicher Temperatur beendet; der Farbstoff ist bei dieser Temperatur nicht gelöst. Er stellt ein orangefarbenes Pulver dar und färbt Wolle gelb. Durch Chromirung geht die gelbe Färbung in Roth über, welchem vortreffliche Echtheitseigenschaften zukommen.

Das fernere Zusatzpat. (D. R. P. Nr. 134 164) betreffend die Anwendung der 2-Amidophenol-3-Chlor-6-sulfosäure. 122,5 Th. 2-Amidophenol-4-Chlor-6-sulfosaures Natrium werden in 1000 Th. Wasser gelöst und etwa 500 Th. verdünnte Salzsäure, welche 135 Th. Salzsäure von 19° B. enthält, eingegossen. Hierbei scheidet sich die freie Chloramidophenolsulfosäure aus. Durch Zugabe von 35 Th. Nitrit bei etwa 10 bis 20° geht die Säure in Form der gelben Diazoverbindung klar in Lösung. Diese Diazolösung lässt man einfliessen in eine Lösung von 91 Th. techn. Pyrazolon nebst 22 Th. Aetznatron und 55 Th. Soda in etwa 2000 Th. Wasser. Die Kuppelung ist nach mehrstündigem Rühren beendet, der Farbstoff ist bei dieser Temperatur nicht gelöst. Er stellt ein orangegelbes Pulver dar und färbt Wolle gelb. Durch Chromirung geht die gelbe Färbung in Roth über, welchem vortreffliche Echtheitseigenschaften zukommen.

Verfahren zur Darstellung von substantiven Monoazofarbstoffen für Baumwolle der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 136 614) besteht darin, dass man die durch Vereinigung von 2.5.7-Amidonaphtolsulfosäure mit Phenyl-

senföl und Homologen erhältlichen Thioharnstoffe mit einem Aequivalent einer Diazoverbindung umsetzt. I. 37,9 k des aus 2.5.7-Amidonaphtolsulfosäure und Phenylsenföl erhaltenen Thioharnstoffs werden in Wasser gelöst und 20 k Soda kalt zugefügt. Dann lässt man allmählich eine Diazolösung aus 10,7 k o-Toluidin, 25 k Salzsäure und 6,9 k Nitrit zufliessen. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist in kurzer Zeit beendet. Durch Zugabe einer geringen Menge Kochsalz wird die Abscheidung des Farbstoffes vervollständigt; abgepresst und getrocknet stellt er ein rothes, grünlich glänzendes Pulver dar, das sich in Wasser mit rother Farbe löst und ungebeizte Baumwolle in klaren rothen Tönen färbt. — II. 37,9 k des Thioharnstoffes aus 2.5.7-Amidonaphtolsulfosäure und Phenylsenföl löst man unter Zusatz von 20 k Soda in Wasser auf und lässt eine Diazolösung aus 12,3 k Anisidin, 25 k Salzsäure und 6,9 k Nitrit zulaufen. Die Kuppelung geht rasch zu Ende. Der ausgesalzene, abgepresste und getrocknete Farbstoff ist ein braunes, grünglänzendes Pulver, das ungebeizte Baumwolle blaustichig roth anfärbt.

Verfahren zur Darstellung von basischen Farbstoffen, die gebeizte Baumwolle blau bis grünblau färben, nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 128 618), durch Combination der diazotirten unsymmetrisch dialkylirten Safranine mit Monomethylanilin in schwach saurer Lösung. 45 k Diäthylsafranin (aus p-Amidodiäthylanilin und Anilin) werden mit 24 k Salzsäure und 7 k Nitrit diazotirt. Die fertige Diazolösung lässt man einlaufen in ein Gemisch von: 11 k Monomethylanilin, 12 k Salzsäure und 30 k essigsaurem Natron bei 5 bis 10°. Am folgenden Tage wird der Farbstoff durch Zusatz von wenig Chlorzinklauge und Salz gefällt, gepresst und getrocknet.

Verfahren zur Darstellung von Baumwolle ohne Beize färbenden Polyazofarbstoffen aus der 1.3-Naphtylendiamin-6-sulfosäure nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 130 720) besteht darin, dass an Stelle der im Pat. 93 595 verwendeten Tetrazoverbindungen die diazotirten Zwischenproducte aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl mit 1 Mol. 1-Naphtylamin-7-sulfosäure bez. 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure γ zur Verwendung kommen und vorerst mit 1 Mol. m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin oder Amidonaphtolsulfosäure γ oder β-Oxynaphtoësäure und hierauf mit 1 Mol. 1.3-Naphtylendiamin-6-sulfosäure verbunden werden. 18,4 k Benzidin werden diazotirt und mit einer kalten sodaalkalischen Lösung von 24,5 k 1-Naphtylamin-7-sulfosäure vereinigt. Es ist vortheilhaft, nur so viel Soda zu verwenden, dass nach der Combination nur sehr schwach alkalische Reaction vorhanden ist. Nachdem das Zwischenproduct fertig gebildet ist, wird mit 7 k Nitrit versetzt und mit verdünnter Salzsäure vorsichtig angesäuert. Die Diazoverbindung ist schwer löslich, man fügt zu derselben eine mit Soda alkalisch gemachte Lösung von 12,2 k m-Toluylendiamin. Das Zwischenproduct scheidet sich ab; zu demselben giesst man nun nach

kurzer Zeit eine schwach sodaalkalische Lösung von 25 k m-Naphtylendiamin-6-sulfosäure. Nach einigem Rühren wird angewärmt und der Farbstoff ausgesalzen. Er färbt Baumwolle rothstichig schwarz. Der Farbstoff lässt sich auf der Faser diazotiren und mit den üblichen Componenten entwickeln. — Ersetzt man in dem Beispiel die mittelständige Cleve-Säure durch die Amidonaphtolsulfosäure γ, so erhält man einen etwas blaustichigen Farbstoff. Wird ferner an Stelle des Toluylendiamins Oxynaphtoësäure oder Amidonaphtolsulfosäure γ verwendet, so erhält man gleichfalls tiefblaue bis blauschwarze Farbstoffe. Sie sind sämmtlich durch sehr gute Säure- und Waschechtheit ausgezeichnet, die bei den weiter entwickelten Färbungen ganz hervorragend ist.

Verfahren zur Darstellung eines neuen, beizenfärbenden Monoazofarbstoffes von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 131 527) besteht darin, dass man die Diazoverbindung der Pikraminsäure mit 1.6-Dioxynaphtalin-3-sulfosäure combinirt. 22,1 k Pikraminsäure werden in 5 hl Wasser heiss gelöst, mit 30 k conc. Salzsäure versetzt, mit Eis auf etwa 10° abgekühlt und mit 6,9 k Natriumnitrit, in 50 *l* Wasser gelöst, diazotirt. Zu der Diazoverbindung lässt man 27 k 1.6-dioxynaphtalin-3-sulfosaures Natrium zufliessen und beschleunigt die Combination durch Zusatz von 20 k Natriumacetat. Nachdem diese beendet ist, macht man mit Soda alkalisch, wärmt an bis zur Lösung des gebildeten Farbstoffes und salzt diesen alsdann aus, presst und trocknet. Der neue Farbstoff stellt ein bronzeglänzendes Pulver vor, das sich in Wasser mit rothvioletter Farbe leicht, in Alkohol hingegen nur sehr schwer löst.

Substantive grüne Trisazofarbstoffe nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 133 714). Die Diazoverbindungen der p-Nitranilin-o-sulfosäure bez. -o-carbonsäure sind bisher zur Darstellung von Azofarbstoffen technisch nicht verwendet worden. Lässt man auf den aus diesen Diazoverbindungen mit der Amidonaphtoldisulfosäure K dargestellten o-Amidoazofarbstoff moleculare Mengen Tetrazodiphenyl einwirken und combinirt das entstandene Zwischenproduct mit Phenolen oder dessen Carbonsäuren, so erhält man Farbstoffe, die Baumwolle ohne Beize in kochsalzhaltigem alkalischen Bade grün bis blaugrün färben. — I. 24 k p-nitranilinsulfosaures Natron werden in 5 hl heissen Wassers gelöst, nach dem Kühlen mit Eis mit 6,9 k Nitrit vermischt und in 30 k mit Eiswasser verdünnter Salzsäure einlaufen gelassen. Die Diazotirung findet augenblicklich statt, wobei sich die Diazoverbindung theilweise in krystallinischer Form ausscheidet. Hierzu lässt man nun eine Lösung von 34,1 k des sauren Natriumsalzes der K-Säure und 5,5 k Soda in 8 hl Wasser laufen und rührt mehrere Stunden, bis die Kuppelung beendigt ist. Man fügt nun eine Lösung von 100 k krystallisirtem Natriumacetat hinzu, worauf man eine aus 18,4 k Benzidin in der üblichen Weise hergestellte Tetrazolösung einlaufen lässt. Die Bildung des Zwischenproductes ist nach einigem Rühren beendigt. Man lässt nun in eine Lösung von 15 k Salicylsäure in 50 k Natronlauge und

15 hl Wasser, der ausserdem noch 50 k Soda zugesetzt wurden, einlaufen, nach mehreren Stunden wärmt man an und fällt den Farbstoff mit Salz, filtrirt, presst und trocknet. — II. 21 k nitranilincarbonsaures Natron werden in 5 hl heissen Wassers gelöst, mit Eis gekühlt und nach dem Vermischen mit 7 k Nitrit in 42 k mit Eiswasser verdünnter Salzsäure einlaufen gelassen. Nachdem die Nitritreaction verschwunden und die Diazotirung ev. noch durch Zusatz kleiner Nitritmengen zu Ende geführt ist, lässt man eine Lösung von 34,1 k des sauren Natriumsalzes der K-Säure und 5,5 k Soda in 8 hl Wasser einlaufen und rührt, bis die Kuppelung beendigt ist. Man versetzt das so erhaltene Zwischenproduct sodann mit 100 k Natriumacetat und lässt die aus 18,4 k Benzidin in der üblichen Weise erhaltene Tetrazollösung einlaufen. Sobald kein Tetrazodiphenyl mehr nachzuweisen ist, fügt man eine kalte Lösung von 15 k Salicylsäure in 50 k Natronlauge und 5 hl Wasser hinzu. . Nach einigem Rühren ist die Farbstoffbildung beendigt. Der neue Trisazofarbstoff ist ganz gelöst und wird durch Anwärmen und Aussalzen gewonnen. Wenn nöthig, so kann er durch Auswaschen mit Salzwasser oder durch Auflösen in heissem Wasser und abermaliges Aussalzen gereinigt werden.

Verfahren zur Darstellung brauner substantiver Polyazofarbstoffe von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 134574) besteht darin, dass man auf die durch Combination in alkalischer Lösung aus den Diazonaphtolsulfosäuren und Resorcin erhaltenen Monoazofarbstoffe das Zwischenproduct aus p-Diaminen mit Salicylsäure einwirken lässt. 71,7 k Amidonaphtolsulfosäure γ werden mit der erforderlichen Menge Soda in 250 *l* Wasser gelöst und dann durch Zufügen von 21 k Natriumnitrit und 44 k Salzsäure (verdünnt auf etwa 300 *l*) in die Diazoverbindung übergeführt. Diese Diazoverbindung lässt man einlaufen in eine wässerige Lösung von 33 k Resorcin, 132 k Soda und 12 k Aetznatron. Andererseits werden 55,2 k Benzidin in der üblichen Weise diazotirt, unter Zuhilfenahme von 170 k Salzsäure und 41,4 k Natriumnitrit, dann weiter versetzt mit einer Lösung von 42 k Salicylsäure und 207 k Soda. Nachdem das Zwischenproduct Benzidin-Salicylsäure fertig gebildet ist, wird dasselbe zu dem Monoazofarbstoffe aus der Amidonaphtolsulfosäure γ und Resorcin zulaufen gelassen. Der Farbstoff fällt als schwarzbraunes Pulver vollständig aus, er kann direct abfiltrirt und getrocknet werden. Derselbe färbt ungebeizte Baumwolle in chocoladebrauner Nüance mit gelbstichiger Uebersicht. — In analoger Weise werden die Farbstoffe aus der Amidonaphtolsulfosäure R oder aus den Amidonaphtolsulfosäuren K oder H dargestellt; sie unterscheiden sich von dem oben beschriebenen Farbstoff nur wenig.

Verfahren zur Darstellung von walkechten primären Disazofarbstoffen aus m-Phenylendiaminen oder m-Toluylendiamin von Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 135017) besteht darin, dass man auf die aus o-Amidophenolsulfosäure und den genannten m-Diaminen dargestellten Monoazofarbstoffe in alkalischer oder

neutraler Lösung die Diazoverbindungen unsulfirter Amine einwirken lässt. — Auf 33 k des aus o-Amidophenolsulfosäure und m-Phenylendiamin dargestellten Monoazofarbstoffes lässt man in schwach alkalischer oder neutraler Lösung die aus 9,3 k Anilin in der üblichen Weise dargestellte Diazoverbindung einwirken. Nach 12- bis 18stündigem Rühren ist die Bildung des Disazofarbstoffes erfolgt; man wärmt nun an und salzt den Farbstoff aus. Er färbt Wolle in saurem Bade gelbbraun, durch Behandlung mit Chromsalzen wird die Nüance bedeutend vertieft und in ein Schwarzbraun verwandelt. In diesem Beispiele kann man das Anilin ohne wesentliche Aenderung der Farbstoffnüance durch p-Toluidin oder α-Naphtylamin ersetzen. — Im Pat. 75 293 wird bei der Darstellung der primären Disazofarbstoffe der Hauptwerth auf die Verwendung solcher Componenten gelegt, welche durch die gleichzeitige Anwesenheit von Hydroxyl- und Carboxylgruppen ausgezeichnet sind. Bei dem vorliegenden Verfahren werden aber derartige Componenten nicht benutzt. Zudem besitzen die hier beanspruchten Farbstoffe eine ganz andere Nüance, so kann z. B. der Farbstoff Amidophenolsulfosäure-m-Toluylendiamin-Anilin durch Nüanciren mit etwas Grün auch zum Schwarzfärben benutzt werden und ergibt dann echte, tiefschwarze Nüancen von guter Echtheit.

Verfahren zur Darstellung von substantiven Polyazofarbstoffen von K. Oehler (D. R. P. Nr. 127 447) besteht darin, dass man Monoazofarbstoffe aus β-Diazonaphtolsulfosäuren und Toluylendiaminsulfosäure

$$(CH_3 : NH_2 : NH_2 : SO_3H = 1:2:6:4)$$

mit einem Paradiamin zum Zwischenproduct vereinigt und die so erhaltenen Zwischenproducte mit einem weiteren Molecül desselben oder eines anderen Monoazofarbstoffes oder einem Molecül eines Amins, Phenols oder Amidophenols oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren zu Farbstoffen vereinigt, oder umgekehrt. — I. 18,4 k Benzidin werden in bekannter Weise in die Tetrazoverbindung übergeführt und diese in eine bis zum Schlusse durch Soda alkalisch gehaltene Lösung von 103,6 k Natronsalz des Monoazofarbstoffes aus Amidonaphtolmonosulfosäure G + Toluylendiaminsulfosäure 1 : 2 : 6 : 4 (zu erhalten auf bekannte Weise durch Combiniren von diazotirter Amidonaphtolmonosulfosäure mit Toluylendiaminsulfosäure 1 : 2 : 6 : 4 in sodaalkalischer oder besser essigsaurer Lösung) eingetragen. Nach 24 Stunden ist die Farbstoffbildung beendet, man wärmt auf etwa 80 bis 90° an und fällt mit Salz; nach dem Erkalten wird filtrirt, gepresst und getrocknet. Der Farbstoff stellt ein schwarzes, schwach metallisch glänzendes Pulver dar, welches sich in Wasser leicht mit dunkelbrauner Farbe löst und Baumwolle ohne Beizen tief schwarz färbt. — Wird an Stelle von Benzidin Tolidin oder Dianisidin verwendet, so erhält man etwas grünstichigere Farbstoffe. — II. Die aus 18,4 k Benzidin erhaltene Tetrazoverbindung lässt man in eine stark sodaalkalische Lösung von 51,8 k Natronsalz des Monoazofarbstoffes aus Amidonaphtolmonosulfosäure · G + Toluylendiaminsulfo-

säure 1:2:6:4 einlaufen; das Zwischenproduct bildet sich sofort und ist zum grössten Theile als schwarzer Niederschlag abgeschieden. Gibt man eine Lösung von 34,1 k des sauren Natronsalzes der 1:8-Amidonaphtoldisulfosäure H zu, so tritt rasch Farbstoffbildung ein, welche nach 12 Stunden beendet ist. Man wärmt an, fällt mit Salz und filtrirt den Farbstoff ab. Derselbe stellt getrocknet ein grauschwarzes Pulver dar, welches sich in Wasser leicht mit dunkelblauschwarzer Farbe löst und Baumwolle ohne Beizen grünlich schwarzblau färbt. Tolidin und Dianisidin liefern entsprechend grünstichigere Farbstoffe. Mit 1:8-Amidonaphtol-4-monosulfosäure erhält man etwas grünere Nüancen. Aehnliche Farbstoffe geben die anderen Periamidonaphtolsulfosäuren. — Amidonaphtolmonosulfosäure G und 2:8-Amidonaphtol-3:6-disulfosäure liefern schwarze Farbstoffe. Bei Anwendung der äquivalenten Menge des Monoazofarbstoffes aus 1:8-Amidonaphtoldisulfosäure H + α-Naphtylamin an Stelle von H-Säure erhält man ein dunkelgrau färbendes Product. Wird an erster Stelle der Monoazofarbstoff aus 2:8-Amidonaphtol-3:6-disulfosäure H + Toluylendiaminsulfosäure 1:2:6:4 gebraucht, so erhält man fast gleiche, nur etwas leichter lösliche Farbstoffe. — III. Die aus 18,4 k Benzidin erhaltene Tetrazoverbindung wird in sodaalkalischer Lösung mit 61,1 k Natronsalz des Monoazofarbstoffes aus 2:8-Amidonaphtol-3:6-disulfosäure und Toluylendiaminsulfosäure 1:2:6:4 zum Zwischenproduct vereinigt; dazu gibt man eine Lösung von 14,3 k α-Naphtylamin in der nöthigen Menge Salzsäure gelöst. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und ist nach 24 Stunden beendigt. Man wärmt an, fällt mit Salz, filtrirt und trocknet. Der so erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle dunkelbraunviolett. Bei Verwendung der äquivalenten Menge β-Naphtol an Stelle von α-Naphtylamin erhält man einen blauviolett färbenden Farbstoff. — IV. Das aus 18,4 k Benzidin und 51 k Monoazofarbstoff in sodaalkalischer Lösung erhaltene Zwischenproduct lässt man in eine sodaalkalische Lösung von 24,6 k 1:4-naphtolsulfosaurem Natron einfliessen; die sofort beginnende Farbstoffbilduug ist nach 12 Stunden beendet. Der Farbstoff wird nach dem Anwärmen mit Salz gefällt. Er färbt ungebeizte Baumwolle violett. Wird die Naphtolsulfosäure durch äquivalente Mengen der folgenden Substanzen ersetzt, so erhält man Farbstoffe mit nachfolgenden Nüancen:

m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin . .	schwarzbraun,
Toluylendiaminsulfosäure	schwarzbraun,
α-Naphtylamin	violettbraun,
β-Naphtol	schwarzviolett,
1:6- und 1:7-Naphtylaminsulfosäure (Gemenge)	grauschwarz,
2:6-Naphtylaminsulfosäure	rothviolett,
2:6-Dioxynaphtalin	grauschwarz,
1:8-Dioxynaphtalin-3:6-disulfosäure	grünlich schwarz,
2:3-Dioxynaphtalin-6-sulfosäure	violettschwarz.

Nitroäthylbenzole und daraus hergestellte Tetrazofarbstoffe besprechen G. Schulz und J. Flachslander (J. prakt.

66, 153), — J. Mai (Ber. deutsch. 1902, 576) Azofarbstoffe aus Methylphenylglycin.

6. **Sonstige organische Farbstoffe.** Farbstoffe der Aesculetinreihe bespricht C. Liebermann (Ber. deutsch. 1902, 2919), — W. Küster (das. S. 2948) das Hämatin, — St. v. Kostanecki u. A. (das. S. 1667, 2608 u. 4285) das Brasilin, — letzteres auch W. H. Perkin (das. S. 2946).

Schädlichkeit von Theerfarbstoffen. Nach G. W. Chlopin (Z. Nahrung. 1902, 241) ist Metanilgelb in Gaben von 2 bis 3 g täglich für Hunde und in solchen von 0,2 g für Menschen nicht giftig; es dürfte daher dieser Farbstoff vom praktischen Standpunkte aus als unschädlich zu bezeichnen sein. Dagegen muss das Mandarin als schädlich bezeichnet werden, da es bei Hunden schon in Gaben von 2 g täglich Erbrechen und Diarrhoe hervorrufen kann. Für Menschen scheinen noch kleinere Gaben von Mandarin giftig zu sein.

Zur Darstellung blaurother Farblacke wird nach Angabe der Badischen Anilin- u. Sodafabrik (D. R. P. Nr. 135 843) ein Monoazofarbstoff aus diazotirter β_1-Amido-α_1-naphtylmethansulfosäure und β-Naphtol benutzt, welcher sowohl als freie Farbsäure als in Form der Alkalisalze durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser charakterisirt ist. Man erhält gänzlich wasser-, alkohol- und ölunlösliche Farblacke, wenn man eine Suspension der Alkalisalze oder des Ammoniaksalzes des Farbstoffs oder eine solche der freien Farbsäure mit wasserlöslichen Metallsalzen, Metalloxyden-, -oxyhydraten oder -carbonaten zur Umsetzung bringt. Zweckmässig geschieht die Bildung des Farblackes, wie auch sonst üblich, bei Gegenwart von Substraten oder unter gleichzeitiger Herstellung derselben. Die auf diese Weise erhaltenen Producte sind, abgesehen von der Schwer- bez. Unlöslichkeit in den für Lacke in Frage kommenden Flüssigkeiten durch ihre leuchtende, schöne, carmoisinrothe Nüance ausgezeichnet. Man konnte bisher Lacke von derartig blaurother Nüance nur entweder mittels der Eosine darstellen, deren Verwendung indessen ihres hohen Preises wegen für viele Zwecke von vornherein ausgeschlossen war, oder mittels der blaustichigen Marken der Ponceauklasse, welche indessen nur die Herstellung von Lacken erlaubten, die hinsichtlich der Schwer- bez. Unlöslichkeit nur wenig befriedigten. — Z. B. Lithographielack: 10,5 Th. Paste (enthaltend 23,7 Proc. des Natronsalzes von β_1-Amido-α_1-naphylmethansulfosäure-azo β-naphtol) werden mit 100 Th. Wasser angeteigt und mit einer Lösung von 0,8 Th. Wasser versetzt, aufgekocht und dann 100 Th. einer etwa 4proc. Thonerdepaste zugefügt. Man filtrirt ab, wäscht und trocknet. — Buntpapierlack (Barytlack): 8 Th. Paste (enthaltend 23,7 Proc. des Natronsalzes von β_1-Amido-α_1-naphtylmethansulfosäure-azo-β-naphtol) werden mit 75 Th. Wasser angeschlemmt. Hierzu gibt man eine Lösung von 0,7 Th. krystallisirtem Chlorbaryum in 7 Th. Wasser und bringt zum Kochen. Man fügt alsdann das fertig gebildete Thonerdehydrat, erhalten durch Vermischen einer Lösung von 10 Th. schwefelsaurer Thonerde

(18 Proc. Al_2O_3) in 400 Th. Wasser von 80° und 5 Th. Soda in 50 Th. Wasser von 80° hinzu, fällt mit einer Lösung von 12,5 Th. Chlorbaryum in 125 Th. Wasser das Blanc fixe, filtrirt und presst. — Buntpapierlack (Kalklack): 5 Th. gebrannter Kalk werden mit 50 Th. Wasser gelöscht und zu einer Lösung von 20 Th. schwefelsaurer Thonerde (18 Proc. Al_2O_3) in 200 Th. Wasser gegeben. Alsdann werden 16 Th. Paste (enthaltend 23,7 Proc. des Natronsalzes von β_1-Amido-α_1-naphtylmethansulfosäure-azo-β-naphtol) in 150 Th. Wasser angeschlemmt und mit dem entstandenen Gemisch aus Thonerdehydrat und Gips vermischt. Man kocht einige Minuten, filtrirt und presst ab. — Lack für Anstrichfarben: 32 Th. Paste (enthaltend 23,7 Proc. des Natronsalzes von β_1-Amido-α_1-naphtylmethansulfosäure-azo-β-naphtol) werden mit 300 Th. Wasser angeschlemmt. Hierzu gibt man eine Lösung von 2,8 Th. krystallisirtem Chlorbaryum in 30 Th. Wasser und lässt einige Minuten kochen. Alsdann gibt man 100 Th. Schwerspath zu, vermischt gut, filtrirt und trocknet.

Zur Herstellung echter Doppellacke werden nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D.R.P. Nr. 134 707) die Nitro-, Azo-, Säure- und Resorcinfarbstoffe durch die Einwirkung der Hydroxyde des Bleies, Zinks oder der Erdalkalimetalle bei Gegenwart von Aluminiumhydroxyd zur Fällung gebracht. Besonders gute Resultate werden mit den folgenden Farbstoffen erzielt: 1. Nitro- und Azofarbstoffe: Naphtolgelb, Azogelb, Victoriagelb, Orange, Ponceaux, Brillantcroceine, Scharlach für Seide, Echtsäureponceau, Bordeaux, Echtbraun, Echtroth, Tuchroth u. s. w., Dianilgelb, Dianilbraun, Dianilroth, Dianilblau, Dianilschwarz u. s. w. — 2. Säurefarbstoffe: Säuregrün, Reinblau, Methylblau für Baumwolle MLB, Patentblau, Eriglaucin u. s. w. — 3. Resorcinfarbstoffe: Eosine, Phloxine, Erythrosine, Rose Bengale u. s. w. — Besonderen Werth hat das Verfahren für die Herstellung von wasserechten Lacken mit den gewöhnlichen Azofarbstoffen für die Zwecke der Buntpapier- und Tapetenfabrikation und des lithographischen Druckes, für die Herstellung von lackirfähigen Eosin- (sogen. Geranium-) Lacken, für die Herstellung von gleichzeitig wasserechten und lackirfähigen Lackfarben aus Azo- und gewissen Säurefarbstoffen, wie Patentblau, Methylblau für Baumwolle, schliesslich für die Herstellung bleifreier Eosinlacke. — Beispiel I. 52 Th. Aluminiumhydroxyd, in 200 Th. Wasser aufgeschlämmt, werden unter Rühren mit der Lösung von 50 Th. Naphtolgelb S in 5000 Th. Wasser gemischt und hierauf die Aufschlämmung von 480 Th. frisch gefälltem und salzfrei gewaschenem Bleihydroxyd in 2500 Th. Wasser zugefügt. Man rührt etwa eine halbe Stunde, wäscht durch Decantation und macht den Lack in der üblichen Weise fertig. — II. 148 Th. Calciumhydroxyd (aus frisch gelöschtem Aetzkalk bereitet), in 750 Th. Wasser aufgeschlämmt, werden mit der Lösung von 50 Th. Ponceau 3 RL in 2000 Th. Wasser in einem passenden Gefäss mit Rührvorrichtung unter Rühren vereinigt, dann die Aufschlämmung von 52 Th. Aluminium-

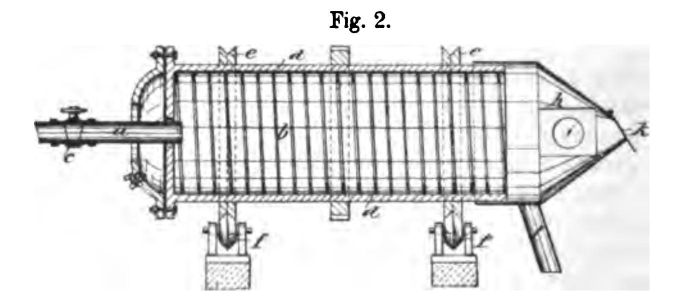
hydroxyd in 200 Th. Wasser unter Rühren zugegeben und unter fortgesetztem Rühren bis nahe an Kochhitze erwärmt. Hierauf wird kalt gerührt und der Lack in der üblichen Weise fertiggestellt. — III. 52 Th. Aluminiumhydroxyd, in 200 Th. Wasser aufgeschlämmt, werden mit der Lösung von 50 Th. Dianilblau G in 2000 Th. Wasser unter Rühren vereinigt und dann die Aufschlämmung von 190 Th. frisch gefälltem und salzfrei gewaschenem Zinkhydroxyd in 1000 Th. Wasser unter Rühren zugegeben. Nach etwa halbstündigem Rühren ist die Lackbildung vollendet und wird der Lack in der üblichen Weise fertiggestellt. — IV. 52 Th. Aluminiumhydroxyd, in 200 Th. Wasser aufgeschlämmt, werden unter Rühren mit der Lösung von 40 Th. Methylblau für Baumwolle MLB in 2000 Th. Wasser vereinigt und hierauf die Aufschlämmung von 480 Th. frisch gefälltem und salzfrei gewaschenem Bleihydroxyd in 2500 Th. Wasser unter Rühren zugefügt. Nach etwa halbstündigem Rühren wird der gebildete Lack in der üblichen Weise fertiggestellt. — V. 52 Th. Aluminiumhydroxyd, in 200 Th. Wasser aufgeschlämmt, werden unter Rühren mit der Lösung von 80 Th. Eosin extra 2B in 3200 Th. Wasser gemischt und dann die Aufschlämmung von 480 Th. Bleihydroxyd in 2400 Th. Wasser unter Rühren zugegeben; nach etwa halbstündigem Rühren ist die Lackbildung vollendet und wird der Lack in der üblichen Weise fertiggestellt.

Das Verhalten verschiedener Farblacke aus Theerfarbstoffen als Druckfarben und als Wasserfarben untersuchte E. Valenta (Oesterr. Thonzg. 1902, 51). In Lichtechtheit wird das Alizarinroth von keinem anderen rothen Farbstoffe erreicht. Als für die meisten Zwecke genügend lichtechte, rothe Lackfarben können ausser dem Purpurin das Paranitranilinroth auf Schwerspath gefällt und die Lackponceaus bezeichnet werden, welche Farben sich ausserdem durch gute Druckfähigkeit, Ausgiebigkeit und grosse Brillanz auszeichnen. Von den blauen und violetten Farbstoffen sind gut das Cressylblau 2BS von den Farbwerken Mühlheim, das Methylenblau BB von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. in Elberfeld, das Alizarincyanin 3R, Pulver (dunkelviolette, sehr ausgiebige Druckfarbe), das weniger feurige, schwarzblaue Druckfarben liefernde Benzoechtblau B (sämmtliche von der letztgenannten Firma), ferner das Reinblau II der Bad. Anilin- und Sodafabriken, welches ein schönes, brillant druckendes Blau liefert, und die zwar wenig brillante, aber ziemlich ausgiebige Druckfarben ergebenden Theerfarben: Naphtaminblau (Kalle), Nilblau R (Bad. A.-S.-F.), Chicagoblau R (A. G. A. F.), Janusblau R (M. L. & B.), Congoechtblau (A. G. A. F.). Bezüglich des Benzoechtblau B ist zu bemerken, dass die Fällungen mit Baryumchlorid viel lichtechtere Farben liefern, als jene mit Zinnsalz. — Auch hier zeigte es sich, dass gerade die brillantesten Farben Farblacke liefern, welche an Lichtechtheit viel zu wünschen übrig lassen. Die prachtvollen „Türkisblau", das Patentblau, Diaminreinblau geben sehr wenig lichtechte Farblacke, welche zum Theil noch die unangenehme Eigenschaft besitzen, im Lichte den Farbenton völlig zu verändern.

Formylviolett liefert ebenso schöne, feurige Lacke, als das Methylviolett, welche aber doch lichtechter sind als jene des letzteren, wenngleich auch sie noch in dieser Beziehung viel zu wünschen übrig lassen. — Lichtechte gelbe Farbstoffe sind die Mikadogelbe (Farbwerk Mühlheim), deren Farblacke grosse Brillanz, gute Druckfähigkeit und grosse Lichtechtheit besitzen. Dagegen ergaben die untersuchten grünen Farbstoffe entweder stumpfe, wenig brillante Farblacke, oder die Lacke zeichnen sich durch ausserordentliche Brillanz und Ausgiebigkeit aus, sind aber dann sehr lichtempfindlich; unter diesen letzteren Lackfarben befinden sich einige, welche ausserdem noch die unangenehme Eigenschaft besitzen, bei länger andauernder Lichteinwirkung den Farbenton vollkommen zu verändern. Hierher gehört z. B. Janusgrün, Azingrün und vor allem das Diamantgrün B, dessen Thonerdelack im Lichte seine prachtvolle Farbe fast ganz verliert und eine schmutzige dunkelroth-violette, fast schwärzliche Farbe annimmt.

Verfahren zur Herstellung von Russ aus Theer der Kölner Russfabriken (D. R. P. Nr. 133 270) ist dadurch gekennzeichnet, dass der bei seinem Eintritt in einen drehbaren Cylinder entzündete Theer diesen Cylinder passirt und während der zum Durchlaufen des Cylinders erforderlichen Zeit theilweise zu Russ verbrennt, während der unverbrannte Theil des Theers durch den Rohrstutzen abfliesst. — Der aus einem Vorrathsbehälter kommende, durch eine Rohrleitung *a* (Fig. 2) zugeführte Theer gelangt in den Ofen *b*. Die Zuführung des Theers kann durch einen in die Rohrleitung eingesetzten

Fig. 2.

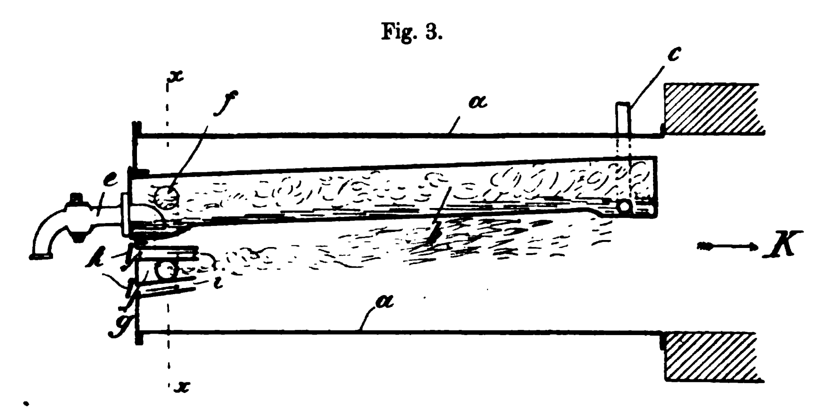


Hahn *c* oder in sonst passender Weise geregelt werden. Auch kann an dem Einführungsende ein Zünder in beliebiger Art vorgesehen werden, um die Entzündung des Theers zu bewirken. Der in Form eines Cylinders ausgeführte Ofen *b* besitzt im Innern eine Spirale *d* mit geringer Neigung. Diese Spirale oder Schnecke ist auswechselbar angeordnet. Sie ist übrigens nicht unbedingt erforderlich und kann gegebenenfalls ganz in Fortfall kommen. Mittels der Laufkränze *ee* ruht der Cylinder auf entsprechend gestalteten Laufrollen *ff*. Der Cylinder wird mittels eines Zahnrad- oder anderen geeigneten Vorgeleges um seine Längsachse gedreht. Die Neigung des Cylinders, ebenso wie die Umdrehungsgeschwin-

digkeit, können den jeweiligen Verhältnissen entsprechend gewählt werden. An das Ausgangsende des Cylinders schliesst sich luftdicht eine Haube *h* an, welche die Bewegungen des Cylinders nicht mitmacht. Die Haube ist durch eine Leitung mit den Absetzungskammern für den erzeugten Russ verbunden und mit einer Ableitung *l* für den als Pech zu bezeichnenden unverbrannten Theer. Ausserdem ist sie mit einer Thür *k* versehen, welche die Besichtigung des Innern des Ofens und der Haube auch während des Betriebes gestattet und daneben als Sicherheitsventil dient. Es ist zweckmässig, die Haube so anzubringen, dass sie von dem Ofen zurückgezogen werden kann, um letzteren bequem reinigen zu können. Die Form des Ofens sowie die Art seiner Bewegung kann beliebig geändert werden, ohne dass dadurch das Wesen der Erfindung geändert würde. So kann man z. B. den Cylinder *b*, anstatt ihn vollständig zu drehen, eine schaukelnde Bewegung um seine Längsachse ausführen lassen. — Der durch das Rohr *a* zugeführte Theer wird bei seinem Eintritt in den Ofen zur Entzündung gebracht und der Ofen dann in Drehung oder schaukelnde Bewegung versetzt. Kommt eine Schnecke im Innern des Cylinders zur Verwendung, so wird durch dieselbe bei Drehung des Ofens der brennende Theer dem Ausgangsende zu befördert; durch die gewählte Steigung der Schnecke und die Umdrehungsgeschwindigkeit wird die Fortbewegung des Theers geregelt. Die schweren Kohlenwasserstoffe bleiben unverbrannt zurück. Der erzeugte Russ wird durch die Haube *h* und die Leitung *i* nach den Russkammern geführt und schlägt sich dort nieder; das Pech dagegen fliesst durch die Oeffnung und den Rohrstutzen *l* ab und wird am besten in Wasser aufgefangen.

Herstellung von Russ. Nach G. Wegelin (D. R. P. Nr. 127 467) ist in einem Kessel *a* (Fig. 3 u. 4) oder in einem allseits

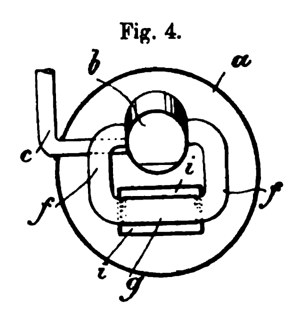
Fig. 3.



umschlossenen beliebigen anderen Raume ein schiefstehendes Rohr oder ein geeignet profilirter Behälter angeordnet, welchem am oberen, geschlossenen Ende durch eine Rohrleitung *c* der Theer bez. die andere zu

verwendende kohlenstoffhaltige Substanz continuirlich oder periodisch zugeführt wird, so dass die Masse in dünnem, gleichmässigem Strome selbstthätig abwärts fliesst. Da nun das Rohr oder der Behälter *b* von aussen her beheizt wird, so verflüchtigen sich aus der abfliessenden Masse die Kohlenwasserstoffe und gelangen am unteren offenen Ende in eine geeignete Rohrleitung, während andererseits als Rückstand Pech, überschüssiges Oel u. s. w. bei *e* durch einen Hahn u. s. w. zum Abfluss gelangt und als Nebenproduct gewonnen wird. Statt nun die entweichenden Kohlenwasserstoffe erst in einem Behälter, einem Gasometer u. s. w. aufzufangen und dann erst ohne Ausnutzung der Verbrennungswärme zu Russ zu verbrennen, kann man dieselben direct am unteren Ende in die beiden Rohrstutzen *f* treten lassen, welche in den vorn geschlossenen Brennerraum *g* einmünden. Die für die Verbrennungsflamme nothwendige Luft wird dem Brenner *g* in geeigneter Weise von aussen her, z. B. durch die beiden Oeffnungen *i i*, welche durch Klappen *k k* regulirt sind, zugeführt. Hierbei umspült die Verbrennungsflamme, welche mit russender Flamme brennt, direct das Destillationsrohr *b*, während der Russ in die hinteren Kammern *K* entweicht und sich daselbst als specifisch schwere Modification abscheidet. Es ist also, abgesehen von der vor dem Ingangsetzen des Betriebes vorzunehmenden Anheizung des Rohres, keine Extrafeuerung für dasselbe nothwendig.

Fig. 4.



Verfahren zur Darstellung von feinvertheiltem Kohlenstoff von W. Majert (D. R. P. Nr. 126 670) besteht darin, dass man mehr oder minder zerkleinerte Kohle irgend welcher Art mit concentrirter Schwefelsäure, unter eventueller Zuhilfenahme von Sauerstoffüberträgern, wie z. B. schwefelsaurem Quecksilber, erhitzt, bis unter Entwickelung von Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd die Kohle den gewünschten Grad von Feinheit erhalten hat.

Verfahren zur Darstellung von fein vertheiltem Kohlenstoff aus Acetylen bez. den Carbiden der Erdalkalien unter gleichzeitiger Gewinnung von Halogenwasserstoffen bez. deren Verbindungen der Elektricitäts-Actiengesellschaft vorm. Schuckert & Cp. (D. R. P. Nr. 132 836) ist dadurch gekennzeichnet, dass man das Acetylen unter gleichzeitigem Zusatz eines Halogensubstitutionsproductes der Kohlenwasserstoffe erhitzt, oder dass man ein Carbid der Erdalkalien im glühenden Zustande mit den erwähnten Halogensubstitutionsproducten in Reaction bringt. Will man z. B. aus Tetrachlorkohlenstoff und Acetylen Russ darstellen, so leitet man das gereinigte und getrocknete Acetylen durch den Tetrachlorkohlenstoff, oder man verdampft letzteren für sich und leitet dieses Gasgemisch durch ein glühendes Rohr, eine Bombe oder ähnliche Vorrichtung. In diesem

wird der Kohlenstoff des Acetylens und Tetrachlorkohlenstoffs als Russ in äusserst fein vertheiltem Zustande abgeschieden, während die Salzsäure entweicht. Es ist nicht nöthig, dass sich Acetylen und Tetrachlorkohlenstoff in theoretischem Mischungsverhältniss befinden. Ist z. B. Tetrachlorkohlenstoff im Ueberschuss, so kann er nach Durchziehen des Rohres durch Abkühlung wieder gewonnen werden, während überschüssiges Acetylen nach Befreien von der Salzsäure wieder in den Betrieb eingeführt werden kann. Arbeitet man mit festen Halogensubstitutionsproducten der Kohlenwasserstoffe, so bringt man dieselben am zweckmässigsten in das Glührohr und leitet das Acetylen darüber. Wendet man Carbid an, so leitet man die Tetrachlorkohlenstoffdämpfe über das im Glührohr befindliche erhitzte Carbid, bis die Absorption desselben aufhört. Das gebildete Chlorcalcium wird nach Beendigung des Processes ausgelaugt und der Russ von fremden Substanzen durch Schlämmen befreit.

II. Gruppe.

Kohlenhydrate, Nahrungsmittel.

Stärke, Verzuckerung.

Kartoffelanbau. Nach ausführlichen Berichten von C. v. Eckenbrecher und Kittlausz (Z. Spirit. 1902, Ergänzh.) lieferten i. J. 1901 folgende Sorten die höchsten Knollenerträge auf 1 ha:

Cimbals neue Imperator	284 hk
Iris	268
Dolega	260
Sirius	260
Apollo	246
Leo	233
Professor Eidam	230

Die höchsten Stärkegehalte:

Frigga	24,6 Proc.
Apollo	22,0
Stambulow	21,7
Piast	21,3
Deutscher Reichskanzler	21,2
Andersen	21,0
Aurelie	21,0
Sirius	21,0
Fürst Bismarck	20,9
Hero	20,6
Alkohol	20,5

Nach F. Heine ergaben die höchsten Stärkemengen:

1896 Cimbals „Silesia"	6265 k vom ha
1897 Dolkowskis „Marius"	7155 „ „ „
1898 Cimbals „Professor Wohltmann"	6397 „ „ „
1899 Dolkowskis „Boncza"	6694 „ „ „
1900 Richters „403. 95" „Ferdinand Heine"	8185 „ „ „
1901 Richters „Professor Märcker"	6947 „ „ „

Die bis jetzt hierzu im 25jährigen Versuchsanbau ermittelten 3 Maximalzahlen sind 1892 gefunden. Dort lieferten:

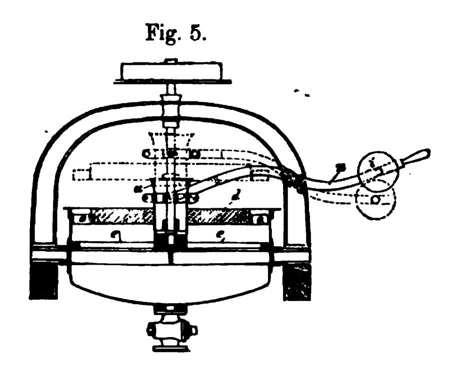
Im Knollenertrage: Paulsens „Rothauge"	484 hk vom ha
Im Stärkegehalt: Richters „Omga"	28,7 Proc.
Im Stärkeertrage: Paulsens „Rothauge"	11 268 k vom ha

Wenn seitdem auch so hohe Ziffern nicht mehr erreicht worden sind, so hat doch diesmal Cimbals „Präsident Krüger“ 394 hk Knollen auf 1 ha gebracht, noch übertroffen von Paulsens „De Wet“, welche sogar 400 hk vom ha lieferte.

Zur Bestimmung des wahren Stärkegehaltes der Kartoffeln empfiehlt P. Behrend (Z. angew. 1902, 461) das Verfahren von Baumert (J. 1900, 291).

Apparat zum continuirlichen Entmischen stärkehaltigen Rohmaterials oder dergl., in welchem das zerkleinerte Rohmaterial mit Auswaschwasser verdünnt zum Bestreichen einer Siebfläche geführt wird, von W. H. Uhland (D. R. P. Nr. 126 203) ist dadurch gekennzeichnet, dass in einem mit seitlichem Ueberlauf versehenen Entmischungsgefäss eine aushebbare, den Einlauftrichter aufnehmende und in Drehung zu versetzende Decke angeordnet ist, deren Unterfläche etwas unterhalb der Ueberlaufkante liegt, und welche dazu dient, einerseits ein Wogen der einlaufenden Flüssigkeit zu verhindern, andererseits durch die Wirkung ihrer Drehung und unterstützt durch an ihrem Umfange angeordnete Schubflügel die unter sie stossenden Fasertheilchen dem Ueberlauf zuzutreiben. — In einem Entmischungsgefäss mit Siebboden *e* (Fig. 5), über welchem die stetige Entmischung des Stärke enthaltenden Reibsels stattfindet, und mit seitlichem Ueberlauf ist eine aushebbare, den Einlauftrichter *a* aufnehmende, in Drehung zu versetzende Decke *d* angeordnet, deren Unterfläche etwas unterhalb der Kante des Ueberlaufes liegt. Diese Decke verhindert ein Wogen des einlaufenden mit Auswaschwasser verdünnten Reibsels und treibt die aus demselben sich abscheidenden Fasertheilchen mit Hilfe der an ihrem Umfang angeordneten Schubflügel *o* dem Ueberlauf zu. Die Decke *d* ist durch das an einem Hebel *n* angebrachte Gewicht *i* nahezu ausbalancirt.

Fig. 5.



Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 134 335) ist die Ablauföffnung für die Stärkemilch mittels eines Trichters und eines sich daran anschliessenden, nach unten erweiternden Rohres, unter welchem ein Kegel angeordnet ist, der in ein äusseres, sich weiter abwärts erstreckendes, mit Ueberlauf versehenes Gefäss mündet, das während der Arbeit stets mit Flüssigkeit gefüllt ist, die sich im oberen Theil des Gefässes auf die durch den Ueberlauf gegebene Höhe einstellt, wobei die Stärke durch das unter dem Ablauf angeordnete Ablassorgan des Entmischungsgefässes in concentrirtem Zustande stetig abgelassen werden kann, während das Frucht-

wasser durch den Ueberlauf ebenfalls stetig abfliesst, dessen Höhenlage derart ist, dass die zu entmischende Masse in der Entmischungsabtheilung stets schwimmend erhalten wird.

Vorrichtung zur ununterbrochenen Gewinnung von Stärke von W. H. Uhland (D. R. P. Nr. 135 312). Durch den Apparat (Fig. 6 u. 7) soll ermöglicht werden aus Rohstärke enthaltenden Flüssigkeiten die Stärke rein zu gewinnen unter stetiger Entfernung der Stärke in dickflüssiger Form aus dem unteren Theile der Vorrichtung, stetiger Entfernung der im Auswaschwasser schwebend enthaltenen leichteren festen, sowie der gelöst enthaltenen Verunreinigungen (Fasern, Eiweissstoffe, Salze u. s. w.) aus dem oberen Theile des Apparates und Wiederholung dieser Scheidung nach Verdünnung der abgezogenen Stärke mit frischem Wasser bis zum gewünschten Reinheitsgrade der Stärke; dieses Verfahren findet bei der Verarbeitung von Kartoffeln, Mais, Weizen und verwandten stärkehaltigen Rohstoffen Anwendung. Ferner aus Rohstärke enthaltenden Flüssigkeiten die Stärke rein zu gewinnen unter stetiger Entfernung der Stärke in dünnflüssiger Form aus dem oberen Theile des Apparates, stetiger Entfernung der Rückstände in dickflüssiger Form aus dem unteren Theile der Vorrichtung und Wiederholung dieser Scheidung nach Verdünnung der abgezogenen Rückstände mit frischem Wasser bis zur vollständigen Auswaschung; dieses Verfahren wird bei der Verarbeitung von Reis und verwandten stärkehaltigen Rohstoffen angewendet. — Es tritt z. B. die Rohstärkemilch, welche Stärke, Fasern, Eiweissflocken und sonstige Verunreinigungen gleichmässig aufgeschlämmt und alle löslichen Stoffe des Rohmateriales (Farbstoffe, Salze, Proteïnstoffe u. s. w.) in Lösung enthält, durch das Rohr *c* (Fig. 6) in den Apparat ein. Dieses Rohr erweitert sich nach unten bis nahezu auf den Querschnitt des Rohres *b* und taucht etwa $^{1}/_{3}$ bis 0,5 m in die Flüssigkeit ein, um sowohl die Berührung der letzteren mit der Luft thunlichst zu vermeiden, als auch die Ausscheidung mitgerissener Luft durch den Zwischenraum zwischen den beiden Rohren *b* und *c* ohne Bildung von Wirbeln zu ermöglichen und den Uebergang von der grösseren Flüssigkeitsgeschwindigkeit in die kleinere zu einer allmählichen zu machen und Stösse möglichst zu vermeiden. Durch die Erweiterung des Rohres *c* erfährt also die Geschwindigkeit der eintretenden Flüssigkeit eine Verzögerung, welche während des Herabsinkens in dem Rohr *b* in Folge seiner bedeutenden Erweiterung noch mehr zunimmt, so dass die Stärkemilch ohne Stoss und mit ganz geringer Geschwindigkeit

Fig. 6.

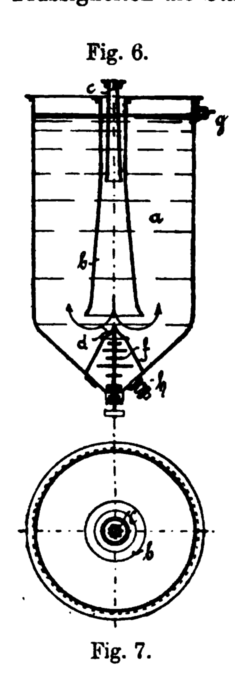
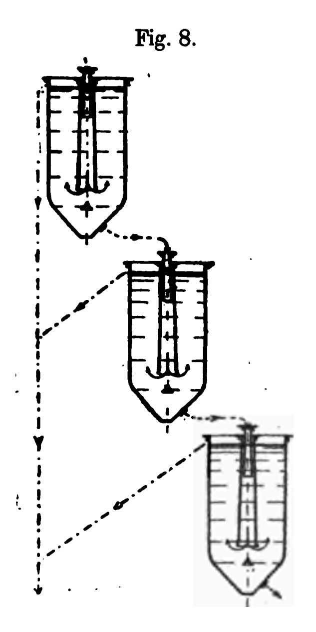


Fig. 7.

unten aus dem Rohre *b* in das Gefäss *a* übertritt. Die Geschwindigkeit der Stärkemilch ist dabei so gering, dass die durch die Schwerkraft bewirkte, der Flüssigkeitsbewegung gleichgerichtete Bewegung der Stärkekörnchen die erstere Geschwindigkeit bedeutend überwiegt, so dass also bereits im unteren Theile des Rohres *b* bis zu einem gewissen Grad eine Concentration der Stärkemilch stattfindet. Durch den in angemessener, wenn nöthig regelbarer Entfernung unter der unteren Mündung des Rohres *b* angebrachten glockenförmigen Körper *d* wird die sich langsam nach unten zu bewegende Stärkemilch in der Richtung der eingezeichneten Pfeile radial abgelenkt, wobei sich in Folge der dabei stattfindenden bedeutenden Querschnittserweiterung des Flüssigkeitsstromes seine Geschwindigkeit so vermindert, dass sie kaum nennenswerth ist und dabei den aufgeschlämmten Stärkekörnchen Gelegenheit gibt, sich langsam in den unteren kegelförmigen Theil des Apparates zu senken und daselbst eine hochconcentrirte Stärkemilch zu bilden, welche durch die mit einem Regulirorgan versehene Ablassöffnung *h* stetig abfliessen kann. Der Abfluss der Stärkemilch wird so geregelt, dass sie eine möglichst hohe Dichte, etwa 18 bis 22 Bé., besitzt, dass also die in einer gewissen Raumeinheit enthaltene Menge von Verunreinigungen im Verhältniss zu der in derselben Raumeinheit befindlichen Stärkemenge möglichst gering ist. Naturgemäss werden sich die schwersten und grössten Stärkekörner am leichtesten und schnellsten ausscheiden, während die Ausscheidung der leichteren Stärkekörnchen erst etwas später, mehr nach den äusseren Gefässwänden zu, erfolgt. Die Flüssigkeit wird demnach auf dem weiteren Wege während des Aufsteigens in dem Gefässe *a* nur noch einen geringen Theil leichter Stärkekörnchen enthalten, in der Hauptsache aber alle gelösten Verunreinigungen und die Fasertheile, welche leichter als die Stärke, in der aufsteigenden Flüssigkeit schwebend bleiben und mit ihr durch die Oeffnung *g* abgeführt werden. Ein Theil der Fasern wird sich nach Maassgabe ihrer Dichte in einer bestimmten Höhe des Apparates ansammeln und kann von da am Schlusse eines Arbeitsabschnittes oder auch stetig durch eine unterhalb dieser Höhe angebrachte Ablassöffnung entfernt werden. Um Verunreinigungen, welche schwerer als die Stärke sind, von dieser trennen zu können, ordnet man die Ablassöffnung *h* für die Stärkemilch etwas oberhalb des tiefsten Punktes des kegelförmigen Theiles an, so dass Erde und Sand, welche besonders bei der Kartoffelstärkefabrikation manchmal in geringer Menge in die Stärkemilch gelangen, sich unterhalb der Oeffnung *h* absetzen können. Das Entfernen derselben geschieht in gewissen Zeitabschnitten durch eine im unteren Theile angebrachte verschliessbare Oeffnung. Um zu verhindern, dass die hochconcentrirte Stärke sich im unteren Theile des Apparates festsetzt, ist eine Vorrichtung *f* angebracht. Dieselbe bewegt sich so langsam, dass zwar die Stärke am Festsetzen verhindert, jede Beeinflussung der aufsteigenden Flüssigkeit aber vermieden wird, wobei der glockenförmige Körper *d* noch dazu dient, alle etwa noch entstehenden, nach oben gerichteten Flüssigkeitsbewegungen aufzufangen und seitlich

nach unten wieder abzulenken. Die aus der Ablassöffnung *h* abfliessende concentrirte Stärkemilch enthält neben etwaigen festen und groben Verunreinigungen, welche durch Absieben leicht entfernt werden können, naturgemäss noch einen geringen Theil der in der Rohstärkemilch gelöst enthaltenen Stoffe. Um die Stärke nun vollständig rein gewinnen zu können, wird die durch Fig. 8 dargestellte Combination mehrerer Apparate angewendet. Verdünnt man nämlich die ablaufende Stärkemilch etwa mit dem 10fachen Volumen reinen Wassers und nimmt eine erneute Scheidung vor, zu welchem Zwecke die Stärkemilch entweder durch Pumpen *p* auf den zweiten Apparat gehoben wird oder demselben selbstthätig zufliesst (Fig. 8), so wird, wenn man die in einem Raumtheil der aus dem ersten Apparate ablaufenden Stärkemilch enthaltenen Verunreinigungen gleich 1 setzt, die aus dem zweiten Apparate ablaufende Stärkemilch in demselben Raumtheile nur $^1/_{10}$ dieser Verunreinigungen enthalten. Durch erneute Verdünnung und Scheidung erhält man aus dem dritten Apparate eine Stärkemilch mit nur $^1/_{100}$ der Menge der Verunreinigungen, wie dieselbe im gleichen Raumtheile der aus dem ersten Apparat abfliessenden Stärkemilch enthalten ist. Dieses Verhältniss wird natürlich um so grösser, je stärker man die vor jeder Scheidung stattfindende Verdünnung wählt, bez. je concentrirter die aus dem Apparate ausfliessende Stärkemilch ist. Man erhält auf diese Weise im letzten Apparate eine concentrirte Stärkemilch, welche z. B. bei der Kartoffelstärkefabrikation zur Erzeugung von gewöhnlicher Handelsstärke ohne Weiteres centrifugirt werden kann, während zur Erzeugung der feinsten Marken nur einmaliges Aufwaschen und Abschlämmen vor dem Centrifugiren genügt. — Die bei der Reisstärkefabrikation in der Rohstärkemilch enthaltenen Rückstände sinken im Gegensatze zu der Kartoffel-, Mais- oder Weizenstärke viel schneller zu Boden als die Stärke selbst. Man benutzt diese Eigenschaft derselben zur Trennung der Stärke von den Rückständen, indem man in geeigneten Gefässen die Stärkemilch stehen lässt, bis sich die Rückstände in einer deutlich abgegrenzten Schicht zu Boden gesetzt haben, während die Stärke noch im Wasser schwebend bleibt, und zieht diese Stärke von den Rückständen vorsichtig ab, wobei man, um die Stärke aus den Rückständen vollständig auszuwaschen, diese Arbeit mehrere Male, gewöhnlich 3- bis 4mal und mehr wiederholen muss. Es bedingt dieses Verfahren naturgemäss Gefässe, welche den ganzen Rauminhalt der verdünnten Rohstärkemilch

Fig. 8.

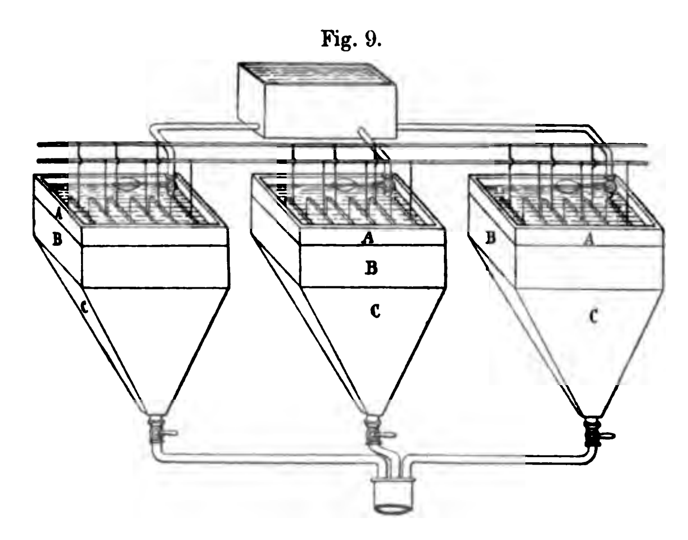


fassen, und man erhält durch das wiederholte Auswaschen der Rückstände eine grosse Menge sehr verdünnter Stärkemilch, welche wiederum eine grosse Zahl von Absetzbehältern erfordert. Bei der stetigen Scheidung von Stärke und Rückständen mittels des Apparates (Fig. 6 u. 7) erhält man eine gleichmässig concentrirte Stärkemilch von geringem Rauminhalt. Es tritt die Rohstärkemilch durch das Rohr *c* in den Apparat ein, fliesst durch das Rohr *b* nach unten und steigt schliesslich ausserhalb des Rohres *b* im Apparate *a* nach oben, um bei *g* stetig abzufliessen. Da aber in diesem Falle die Rückstände schwerer sind als die Stärke, so werden diese sich im unteren Theile des Apparates sammeln, während die von den Rückständen befreite, im Wasser schwebend bleibende reine Stärke oben aus dem Apparat abfliesst; zur vollständigen Extraction der bei *h* ausfliessenden Rückstände werden dieselben verdünnt und erneuter Scheidung unterworfen, wobei, um den Rauminhalt der abfliessenden Stärkemilch zu verringern, die aus dem zweiten Apparate abfliessende Stärkemilch zur Verdünnung des von den Mühlen kommenden Mahlgutes, die aus dem dritten Apparat abfliessende sehr verdünnte Stärkemilch zur Verdünnung der aus dem ersten Apparat abfliessenden Rückstände verwendet wird, so dass nur aus dem ersten Apparat Stärkemilch in die Absetzbehälter, und zwar in stets gleichbleibender Concentration abfliesst. — Wie zur Gewinnung der Stärke aus Rohstärke, so kann die vorliegende Vorrichtung auch zur Reinigung von minderwerthiger, nicht direct von der Extraction stammender Stärke benutzt werden. Die Stärke wird in diesem Falle mit reinem Wasser aufgerührt und stetig abgeschieden, wobei, wie bei der Verarbeitung von Rohstärke, zwischen die einzelnen Apparate zur Abscheidung der groben Verunreinigungen entsprechende Siebvorrichtungen eingeschaltet werden können.

Verfahren zur Herstellung von Stärke, besonders Reisstärke, mittels Alkalilaugen von E. Leconte u. Comp. Electro Sucrière (Oesterr. Pat. 1901, Nr. 7973) besteht darin, dass man stärkehaltige Stoffe, besonders Reis, ungemahlen als Korn stufenweise mit immer schwächeren alkalischen Lösungen behandelt und darauf, nach dem Mahlen, der Einwirkung eines elektrischen Gleichstromes oder Wechselstromes in einer alkalischen Flüssigkeit unterwirft. — Der Reis wird in sehr verdünnter Natronlauge von etwa 5/1000° Bé. 15 bis 22 Stunden lang eingeweicht. Dann lässt man die erschöpfte Natronlauge vollständig abfliessen. Darauf lässt man eine andere Natronlauge von einer Stärke von 2/1000° Bé. sofort auf den Reis fliessen. Diese lässt man ungefähr 4 Stunden einwirken, dann wieder abfliessen und stellt währenddessen eine dritte Natronlauge von 1/1000° Bé. her, mit welcher man den Reis wieder während 3 Stunden behandelt und dann abfliessen lässt. — Wenn diese dritte Natronlauge abgelaufen ist, schliesst man den Ablaufhahn zur Hälfte und füllt das Gefäss mit reinem Wasser, schliesst jedoch dann den Hahn nicht eher, als bis der Reis völlig mit reinem Wasser überschichtet ist, dann schliesst man den Ablaufhahn und lässt das letzte frische Wasser 3 Stunden lang einwirken,

um den Reis von der Lauge und vom Gluten zu reinigen; nach 3 Stunden lässt man dieses Wasser völlig ab, schliesst den Hahn zur Hälfte und lässt, wie vorher, frisches Wasser nachströmen, um den Behälter zu füllen. Hierauf schliesst man den Hahn ganz und lässt den Reis wieder 3 Stunden mit dem Wasser stehen. Das Waschen auf diese Art mit reinem Wasser wiederholt man 4- bis 5mal und bei Bedarf noch öfter. — Das Wasser, welches durch die Ablaufhähne austritt, nimmt die Verunreinigungen, das Gluten u. s. w. auf; es enthält jedoch eine geringe Menge von Stärke, welche durch Absetzen in einem besonderen Behälter gewonnen wird. Den gewaschenen Reis lässt man vollkommen abtropfen und bringt ihn hierauf zur Mühle. Man erleichtert das Mahlen, indem man eine geringe Menge reines Wasser darüber fliessen lässt. Es ist wesentlich, dass das Mahlen gut vorgenommen wird und keine Grütze bleibt, um den höchsten Grad der Ausbeute erzielen zu können. Die teigige Masse, welche aus den Mühlen austritt, wird bis auf 4 bis 6° Bé. verdünnt, darauf durch ein Sieb geleitet und mit einer Lösung von Natronlauge oder Soda versetzt, um die Alkalität der Stärkemilch auf ungefähr 1 g Soda im Liter zu bringen. Dieses Zufügen von Soda bezweckt sowohl das noch vorhandene Gluten anzugreifen, als auch die elektrische Leitfähigkeit für die zweite Phase des Verfahrens zu vergrössern. Nach einer Behandlung von einer oder mehreren Stunden wird die Stärkemilch in die Elektrolysirgefässe gebracht. Diese bestehen: 1. aus einem Theil *A* (Fig. 9), in welchem die zu elektrolysirende Masse auf einem constanten Niveau erhalten wird; 2. aus einem zweiten Theil *B*

Fig. 9.



aus Holz, Kautschuk oder einem anderen schlecht leitenden Körper, welcher die Elektroden aus Aluminium, Zink oder irgend einem anderen geeigneten Metall enthält. Diese Elektroden bestehen aus Platten,

welche gegeneinander und mit zwei anderen dem Theil *B* gegenüberstehenden Wänden parallel angeordnet sind. Die Elektroden sind vertical gelagert, um das Durchströmen der Masse von oben nach unten zu erleichtern; 3. aus einem Theil *C* in Gestalt einer umgekehrten Pyramide, welche an ihrem engeren Theil in einem Hahn endigt. Die Elektroden sind so verbunden, dass alle geraden Nummern für sich mit ein und derselben Stange vereinigt sind, welche dem einen Pol entspricht, und die ungeraden Nummern mit einer andern Stange, welche dem anderen Pol entspricht und mit einer Dynamomaschine mit Gleich- oder Wechselstrom in Verbindung steht. Die Verbindung dieser Elektroden kann auch durch Hintereinanderschalten geschehen. Die zu behandelnde Masse bringt man in ein Mischgefäss, welches oberhalb der Elektrolysirgefässe angeordnet ist, und wird dieselbe in jedes derselben mit Hilfe eines Schwimmers gleichmässig vertheilt, so dass das Niveau vollkommen gleich und auf einer sehr geringen Höhe oberhalb der Elektroden bleibt. Die Masse steigt langsam zwischen die Elektroden und kommt in den Theil *C*. Hier tritt sie durch einen regelbaren Hahn aus und kommt auf sehr feine Siebe, auf welchen sie den organischen Niederschlag, welcher durch die Wirkung des Stromes gebildet ist, absetzt. Die Stärke wird durch Ablagern auf geneigten Flächen wieder gesammelt. Die so erhaltene Stärke ist in Folge der elektrolytischen Behandlung beinahe vollkommen rein, völlig keimfrei und sehr weiss. — Die Elektrolyse lässt sich zur Herstellung von Kartoffel-, Reis-, Maisstärke und anderen Substanzen anwenden, und kann auch in den Elektrolysirgefässen die Trennung der Stärke, des Glutens, der Stickstoffverbindungen und der Fettkörper erreicht werden, welche Trennung bis jetzt durch Waschungen, Absetzen, Sieben und darauffolgendes Schleudern vollzogen wurde.

Die Gewinnung von Kleber aus Weizen bespricht E. Parow (Z. Spirit. 1902, 238). Nachdem der Weizen 3 bis 4 Tage eingequellt, auf Walzen gequetscht und die Stärke in grossen, durchlochten Auswaschtrommeln ausgewaschen ist, wird der Rückstand, welcher aus Hülsen und Kleber besteht, aus der Trommel herausgenommen und in eine Waschtrommel gebracht, welche innen mit hölzernen Stacheln versehen ist. Diese sog. Kleberwaschtrommel ist ebenfalls durchlocht und rotirt in einem Troge aus Eisenblech. Vermittels solcher rotirender Trommeln geht das Enthülsen des Klebers vor sich. Der Kleber bleibt an den Stacheln hängen, während die Hülsen durch ununterbrochen zufliessendes Wasser fortgeführt werden. Nachdem fast alle Hülsen entfernt sind, wird der Kleber, welcher jetzt eine elastische Masse bildet und sich in lange Fäden ausziehen lässt, in offene Fässer gebracht und dort einer Selbstgährung unterworfen. In 4 bis 6 Tagen wird der Kleber dünnflüssig und kann nun in dünner Schicht auf etwas eingefettete Bleche gestrichen werden, um in den Trockenkammern bei Temperaturen von 50 bis 60° getrocknet zu werden. Der so gewonnene Kleber soll durchscheinende Blättchen von hellgelber Farbe bilden. Um festzustellen, ob

der Kleber die gewünschte Klebekraft hat, wird in der Praxis folgende Methode angewendet: Ein Wasserglas wird zu $^1/_3$ mit gebrochenen Kleberblättchen beschickt, mit Wasser vollgefüllt und $1^1/_2$ Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird das Wasser abgelassen und der nun mit Feuchtigkeit genügend gesättigte Kleber mit einem Stäbchen kräftig durchgerührt. Ein guter, marktfähiger Kleber muss hierbei nach 5 bis 10 Minuten langem Durchkneten an den Wandungen des Glases haften bleiben und sich in lange Fäden ausziehen lassen. Ein Kleber, der nicht genügend gegohren hat, also zu früh gestrichen wurde, wird stets Klumpen bilden und sich nicht in Fäden ausziehen lassen. In der Praxis ist ein Kleber streichfähig, d. h. durch Gährung genügend dünnflüssig geworden, wenn er sich leicht durchrühren lässt und vom Spatel gleichmässig, ohne zu reissen, abfliesst. — Zuweilen, und namentlich in den heissen Monaten Juni-August, tritt nun der Fall ein, dass der Kleber nicht streichfähig werden will, sondern schon im Gährfass verdirbt. Dieses Verderben kann durch Kühlung u. dgl. verhindert werden.

Zum Löslichmachen von Stärke werden von der Trust chimique (D. R. P. Nr. 134 301) 100 k Stärkemehl mit 3 bis 5 k Ammoniumpersulfat gemischt und hierzu 150 *l* kaltes Wasser zugesetzt. Die Mischung wird umgerührt, wobei im Sinne der Reactionsgleichung

$$S_2O_8(NH_4)_2 + H_2O = 2\,SO_4.H.NH_4 + O$$

Sauerstoff frei wird. Dieser Sauerstoff wirkt auf die Stärke so, dass sie vollkommen in die lösliche Modification übergeführt wird. Zu diesem Zwecke lässt man das Gemisch unter zeitweisem Umschütteln etwa 10 Stunden lang stehen, giesst ab, filtrirt und wäscht bis zur vollständigen Entfernung des Ammoniumsulfates und trocknet dann bei der entsprechenden Temperatur im Trockenraume. Das nach diesem Verfahren gewonnene Product besitzt die technisch wesentlichen Eigenschaften der Gelatine und vermag deshalb dieselbe in allen ihren Anwendungsarten zu ersetzen. Mit Wasser erhitzt, verflüssigt es sich allmählich vollständig und ergibt eine vollkommen durchsichtige farblose Lösung, welche durch Abkühlen zu einer gelatineartigen Masse erstarrt. Es wird mit Vortheil zum Schlichten in der Textilindustrie verwendet und vermag das Glycerin in diesem Industriezweig vollkommen zu ersetzen. — An Stelle des Ammoniumpersulfates können auch die entsprechenden überschwefelsauren Salze des Natriums oder Kaliums verwendet werden. Die Menge derselben richtet sich je nach der Art der Stärke bez. je nach dem Gehalt der zu behandelnden stärkehaltigen Materialien an Stärke.

Zur Beurtheilung der Dextrine des Handels genügt nach F. Lippmann (Z. Spirit. 1902, 291) nicht die Bestimmung der Löslichkeit im Wasser; wichtiger ist die Consistenz und Haltbarkeit der Lösungen. Die Consistenz der Dextrinlösung wird so ermittelt, dass sowohl von der Typenprobe als von dem in Erzeugung befindlichen Dextrin

je 30 g mit 30 cc Wasser in einer kleinen Porzellanschale auf freier Flamme unter Umrühren so lange gekocht werden, bis die Masse vollkommen homogen ist. Die Lösung lässt man auskühlen, und wird dieselbe hierauf vergleichsweise auf ihre grössere oder geringere Consistenz beurtheilt. Die Differenzen sind oft sehr bedeutende und schwanken zwischen Leichtflüssigkeit und gelatinösem Charakter.

Untersuchung von Stärkezucker. Nach M. Hönig (Z. Unters. 1902, 641) besteht der unvergährbare Rückstand von Stärkezucker, das sog. Gallisin, aus einem Gemenge von Dextrinen. Versetzt man eine conc. wässerige Lösung des Dextringemisches mit höchstens dem 5fachen Volumen 90proc. Alkohols, so fällt ein Dextrin aus, welches durch Jodjodkaliumlösung stark rothbraun gefärbt wird, und das seinem optischen Drehungsvermögen und Kupferreductionsvermögen nach dem Erythrodextrin entspricht. Dampft man das alkoholische Filtrat der ersten Fällung im Vacuum ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und versetzt die Lösung mit der 10fachen Menge 95proc. Alkohols, so fällt ein Niederschlag aus, welcher nach seinem Verhalten gegen Jodjodkaliumlösung, Fehling'sche Lösung, sowie nach seinem optischen Drehungsvermögen Achrodextrin sein muss. Statt diese Dextrine mittels Alkohols von Dextrose zu trennen, kann man zu diesem Zwecke auch vortheilhaft Barytwasser anwenden. Um das dritte Dextrin, welches sich neben Dextrose in dem alkoholischen Filtrate der Achrodextrinfällung vorfindet, zu gewinnen, wird die von dem Alkohol befreite, auf etwa 8 Proc. gebrachte Lösung der Gährung mit Presshefe unterworfen. Die vergohrene und filtrirte Flüssigkeit concentrirt man im Vacuum, behandelt den Rückstand hierauf noch einmal mit Alkohol, um ebenfalls noch vorhandene fällbare Dextrine abzuscheiden, und dampft das Filtrat im Vacuum ein. Das auf diese Weise erhaltene Dextrin bildet eine sirupartige Masse, welche kein charakteristisches Osazon liefert, die jedoch schon nach 1stündigem Erhitzen mit Salzsäure von 1,125 spec. Gewicht vollständig in Dextrose umgewandelt wird. Das optische Drehungsvermögen des in Alkohol löslichen Dextrins schwankt zwischen 78,4 und 82,3°; das Kupferreductionsvermögen beträgt etwa $^1/_{10}$ des Reductionsvermögens der Dextrose. Wahrscheinlich ist dieses Dextrin durch Reversion aus Dextrose entstanden. — Für die Untersuchung des Stärkesirupes, bei welchem das Kupferreductionsvermögen maassanalytisch nach Soxhlet ermittelt wird, werden 10 g Substanz auf 500 cc gebracht. In 50 cc der Lösung bestimmt man die Trockensubstanz durch Eindampfen und 4stündiges Trocknen im Vacuum bei 100°. In dem Trockenrückstande wird die Asche in bekannter Weise ermittelt. Weitere 50 cc der 2proc. Lösung verdünnt man auf 100 cc und bestimmt das Kupferreductionsvermögen. Zur Ermittelung des Reductionsvermögens der in Alkohol löslichen Bestandtheile des Stärkesirupes werden 100 cc einer 4proc. Siruplösung in einem 200 cc-Messkolben mit 50 cc kalt gesättigtem Barytwasser und so viel 95proc. Alkohol versetzt, dass die Flüssigkeit nach dem Abkühlen 200 cc beträgt.

Man filtrirt hierauf durch ein Faltenfilter, scheidet aus 150 cc des Filtrates den Baryumüberschuss mit Schwefelsäure ab, neutralisirt und verwendet die auf 200 cc aufgefüllte Lösung zur Bestimmung des Kupferreductionsvermögens. Um den Zuckergehalt des Stärkesirupes nach erfolgter Dextrinverzuckerung zu ermitteln, werden 100 cc der 2proc. Siruplösung in bekannter Weise mit 10 cc Salzsäure von 1,125 spec. Gew. 3 Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt; alsdann neutralisirt man und bestimmt in der auf 200 cc gebrachten Lösung das Kupferreductionsvermögen. Zur Bestimmung des Zuckergehaltes des von den in Alkohol unlöslichen Dextrinen befreiten, hydrolisirten Stärkesirupes versetzt man, wie oben beschrieben ist, 100 cc der 4proc. Lösung mit Barytwasser und Alkohol und füllt auf 200 cc auf; 150 cc des Filtrates werden nach Abscheidung des überschüssigen Baryums mit 15 cc Salzsäure von 1,125 spec. Gew. 1 Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt, neutralisirt und auf 200 cc gebracht. Diese Flüssigkeit dient zur Bestimmung des Zuckergehaltes. Subtrahirt man den nach dem letzten Verfahren ermittelten Zuckergehalt von dem Zucker, welcher in dem ursprünglichen Stärkesirup nach erfolgter Dextrinverzuckerung gefunden wurde, so ergibt die Differenz nach Multiplication mit 0,9 die in Alkohol unlöslichen Dextrine. Aus der Differenz der organischen Substanz und der ermittelten durch Alkohol fällbaren Dextrine findet man die Summe von Dextrose und alkohollöslichem Dextrin. Das letztere, sowie die Dextrose lassen sich mittels einer Gleichung berechnen. In 5 in obiger Weise untersuchten Stärkesirupen betrug die Trockensubstanz 76,78 bis 85,76 Proc., der Aschengehalt 0,14 bis 0,32 Proc., die Dextrose 30,11 bis 49,38 Proc., das alkohollösliche Dextrin 21,68 bis 23,0 Proc., während die durch Alkohol fällbaren Dextrine zwischen 12,19 und 26,43 Proc. schwankten.

Untersuchung von Stärkesirup. Nach O. Saare (Z. Spirit. 1902, 44 u. 480) enthalten die Bonbonsirupe des Handels keine freie Schwefelsäure, sondern saure Phosphate. Nach Versuchen zeigt sich, dass das Zerfliessen der Bonbons sich zeigt, sobald Invertzuckermengen gebildet werden, welche sich einem Viertel der Bonbonmasse nähern, und dass dies erst eintritt, wenn der Gehalt der Bonbons an freier Schwefelsäure 0,02 Proc. übersteigen würde; dass dagegen saure Phosphate auch in Mengen, welche der Acidität nach 0,06 Proc. freier Schwefelsäure entsprechen, nur ein Feuchtwerden, nicht aber ein Zerfliessen der Bonbons bewirken, also wenn die Bonbons nicht zu feuchter Luft ausgesetzt werden, überhaupt ohne Bedeutung sind.

Die am 14. October 1902 in Berlin im Institut für Gährungsgewerbe und Stärkefabrikation auf Einladung des Vereins der Stärke-Interessenten in Deutschland tagende Versammlung von Mitgliedern des Vorstandes und der Geschäftsleitung des Vereins der Stärke-Interessenten, des Vorstandes der Deutschen Stärke-Verkaufsgenossenschaft und Vertretern der Sirupfabrikation, des Handels und der Bonbonfabrikation stellt folgende Grundsätze für den Verkehr mit Stärkesirup fest und empfiehlt sie dem Vorstande des Vereins der Stärke-Interessenten zu weiterer Veranlassung:

1. Im Verkehr mit Stärkesirup gelten, sofern nicht besondere Abmachungen vorliegen, als maassgebend für die Bezeichnung der Grädigkeit die sogenannten alten Grade Baumé.

Sirup von 44° B. ist demnach ein solcher, welcher ein specifisches Gewicht von 1,44 bei 17,5° mit zulässigen Schwankungen von 1,433 bis 1,447 zeigt und Sirup von 42° Bé. ist der, welcher ein spec. Gewicht von 1,41 bei 17,5° mit zulässigen Schwankungen von 1,405 bis 1,419 hat.

Die Bestimmung der Grädigkeit darf in Streitfällen nur durch directe Bestimmung des spec. Gewichts der Sirupprobe bei 17,5° erfolgen nach der für Melassen üblichen Methode, mit der Abänderung, dass nicht eine grössere Sirupmenge durch Erwärmen entlüftet und dann davon in ein Pyknometer gefüllt wird, sondern, dass eine bestimmte Menge Sirup in das Pyknometer gebracht, gewogen und dann entlüftet wird. Als Pyknometer dient ein bei der Marke abgeschliffenes 50 cc-Kölbchen mit Glasdeckel. Als maassgebend für die Uebertragung des spec. Gewichtes in alte Grade Baumé gilt die Tabelle (Frühling und Schulz, S. 70/73).

2. Eine allgemeine Feststellung eines bestimmten zulässigen Säuregehaltes für Bonbonsirup ist nicht zweckmässig, da der Säuregehalt für die Brauchbarkeit nicht maassgebend ist.

Zur Feststellung der zur Neutralisation nöthigen Menge $^1/_{10}$-Normalnatronlauge in den Fällen, wo ein bestimmter Säuregehalt garantirt ist, werden 50 g Sirup in 50 cc Wasser gelöst und mit $^1/_{10}$-Normalnatronlauge versetzt, bis ein Tropfen der Lösung auf hellem neutralem Lakmuspapier ausgestrichen eben die Rothfärbung verschwinden lässt, so dass die Farbe des Lakmuspapieres unverändert bleibt.

Als maassgebend gilt das Neutral-Lakmuspapier, wie es die Glasbläserei des Instituts für Gährungsgewerbe und Stärkefabrikation in Berlin herstellt. Verwendung von dunklem Lakmuspapier oder mit Lakmuslösung getränktem Filtrirpapier sowie von Phenolphtaleïnlösung als Indicator ist nicht zulässig.

Die Berechnung des Verbrauches an Natronlauge auf Procente Schwefelsäure (SO_4H_2) im Sirup wird beibehalten.

Bei widersprechenden Gutachten zweier Untersuchungsstellen entscheidet das Laboratorium des Vereins der Stärke-Interessenten in Deutschland in Berlin.

Bestimmung des Rohrzuckers in stärkezuckerhaltigen Feuchtconserven. Um in Früchten, welche unter Verwendung von Stärkezucker verzuckert oder in Zuckerauflösungen eingemacht sind, den Rohrzuckergehalt zu ermitteln, soll nach der amtlichen Anweisung, welche als Anlage zu einer Ergänzung der Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetz vom 27. Mai 1896 erschienen ist, seitens der mit der amtlichen Untersuchung betrauten Chemiker einerseits durch directe Reduction mit Fehling'scher Lösung der Stärkezucker („reducirender Zucker"), andererseits nach vorhergegangener Inversion mittels Salzsäure und Neutralisation mit Sodalösung der „Gesammtzucker", also Stärkezucker plus Rohrzucker (als Invertzucker) bestimmt werden. Nach O. Schrefeld (Z. Zucker. 1902, 204) findet aber eine wesentliche Beeinflussung des Reductionsvermögens von invertirtem Rohrzucker durch Stärkesiruplösung statt, so dass die Bestimmung des Rohrzuckers neben Stärkezucker auf diesem Wege Bedenken erregen muss.

Zum Verzuckern von Holz werden nach A. Classen (D. R. P. Nr. 130 980) etwa 100 k Holz (mit einem Feuchtigkeitsgehalte von 25 bis 30 Proc.) mit 30 bis 35 k wässeriger schwefliger Säure von etwa 9 Proc. Schwefligsäureanhydridgehalt gemischt, die nur feucht erscheinende Masse wird in geschlossenen Gefässen je nach der Natur des

Holzes, auf 120 bis 145°, unter Umdrehen oder Rühren erhitzt, die Temperatur etwa 30 bis 60 Minuten aufrecht erhalten und die freie schweflige Säure sodann abgeblasen, worauf die Masse mit Wasser extrahirt wird und die wässerige Lösung nach vorheriger Neutralisation zur Vergährung bereit ist. In dem geschlossenen Gefäss bildet sich unter den angegebenen Bedingungen (Einwirkung von Luftsauerstoff auf schweflige Säure unter Druck und bei höherer Temperatur) Schwefelsäure. Benutzt man auf 3 k Holzmehl 1 *l* etwa 9proc. schwefliger Säure, entsprechend obiger Vorschrift, so finden sich nach einstündiger Einwirkung in dem rückständigen Holz 50 bis 55 g Schwefelsäure. Durch den Umstand, dass nur eine geringe Menge Flüssigkeit (wässerige schweflige Säure) in Anwendung gelangt und dass bei einer Temperatur von 120 bis 145° eine zur Invertirung mehr als genügende Menge von Schwefelsäure entsteht, welche unter Umständen noch grösser ist als die Menge Schwefelsäure, welche bei Ausführung des Verfahrens nach Pat. 118 540 gebildet wird, und ferner, dass der Ueberschuss von schwefliger Säure fast vollständig aus der nur halbfeuchten Masse bei höherer Temperatur beim Ablassen entweicht, vergähren die erhaltenen Dextroselösungen so lebhaft und rasch, wie reine wässerige Lösungen dieser Zuckerart. Die Vergährung ist nach 24 Stunden als technisch beendet anzusehen.

Gewinnung von Stärkezucker im deutschen Zollgebiete im Betriebsjahre 1900/1901 betrug in hk:

Staaten und Verwaltungsbezirke	Zahl der im Betrieb gewesenen Stärkezuckerfabriken	Stärkezucker in fester Form	Darunter krystallisirter Stärkezucker, namentlich in Form von Broten, Platten u. dgl.	Stärkezucker-Sirup	Ausserdem Couleur
Prov. Brandenburg . .	10	63 599	—	197 046	40 548
„ Pommern . . .	2	4 574	—	22 578	140
„ Posen	3	1 571	—	92 437	3 263
„ Schlesien . . .	3	3 399	3091	36 054	1 767
„ Sachsen . . .	3	104	—	10 926	305
zusammen Preussen	21	73 247	3091	359 041	46 023
Hessen und Elsass-Lothringen	2	8 640	—	4 141	—
Mecklenburg	2	4 072	—	26 894	—
zusammen im deutschen Zollgebiet 1900/1901	25	85 959	3091	390 076	46 023
dagegen 1899/1900	26	86 813	3825	359 019	49 758

Herstellung von Stärkezucker in Oesterreich betrug in hk:

a) Stärkezucker (Krümel-, Trauben- und Kartoffelzucker) in flüssigem Zustande:

	1898/99	1897/98
in Oesterreich . . .	92 737,00	64 495,04
in Ungarn	17 114,37	16 353,66
zusammen	109 851,37	80 848,70

b) Stärkezucker in festem Zustande:

	1898/99	1897/98
in Oesterreich . . .	5 608,39	1 947,23
in Ungarn	6 576,79	8 472,78
zusammen	12 185,18	10 420,01

c) Malzzucker (Maltose) in flüssigem Zustande:

	1898/99	1897/98
in Oesterreich . . .	173,87	138,65

d) Zuckercouleur (Caramel) in flüssigem Zustande:

	1898/99	1897/98
in Oesterreich . . .	3 492,32	3 302,02

Stärkefabriken in Russland:

		Zahl der		Production in 1000 Pud (= 161 hk)	Werth der Production in 1000 Rubel	
		Hauptbetriebe	Nebenbetriebe			
Im Ganzen	Kartoffelstärke	294	13	3151	2989	3866
	Weizenstärke			118	304	
	Reisstärke			93,2	344	
	Maisstärke			15,3	46	
	Kukuruzstärke			12,1	23	
	Dextrin			100,5	156	

Rübenzucker.

Meteorologische Einflüsse auf die Entwickelung der Rüben bespricht L. Kuntze (Z. Zucker. 1902, 101), — Schneidewindt (das. S. 676) die Kalidüngung der Zuckerrüben, — Wilfarth (das. S. 681) die Wirkung der Nematoden auf Zuckerrüben.

Die Macerirung des Rübensamens mit Phosphorsäure empfiehlt J. Pitra (Z. Böhmen 26, 225), — K. Andrlik (das. S. 343) die Veränderungen in der Zusammensetzung der Rübe während der Reife.

Die chemische Zusammensetzung des Blüthenstaubes der Zuckerrübe untersuchte A. Stift (Oesterr. Zucker. 1902, 43), — F. Strohmer (das. S. 8) mehrjährige Zuckerrüben, sowie die Athmung der Zuckerrübenwurzel (das. Heft 6).

Saftgewinnung. Schnitzelmesserkasten von J. Janacek (D. R. P. Nr. 129 757). — Die Entwickelung der Schnitzelmesser bespricht W. Daude (Z. Zucker. 1902, 4 u. 849).

Schieberverschluss für Diffuseure der Maschinenfabrik Grevenbroich (D. R. P. Nr. 126 977 u. 126 978).

Verfahren zum Abzug des Diffusionssaftes. Nach C. Sedlaczek (D. R. P. Nr. 127 500) wird der Saft aus der Diffusionsbatterie nach den Messgefässen mittels Luftleere abgesaugt, so dass er fast gar nicht mit der Luft in Berührung tritt und daher sich nicht dunkel färbt.

Heisse Arbeit in der Diffusionsbatterie. E. Müller (Z. Zucker. 1902, 193) verwendet ein Wasser von 45 bis 50°. Als Vorzüge der warmen Arbeit hebt er hervor: 1. 10 Proc. geringerer Saftabzug und die Folge dessen weniger Dampfverbrauch in der Verdampfstation; 2. Dampfersparniss bei der Anwärmung in der Diffusion, wo kaum noch die Saftdampfventile an den Calorisatoren geöffnet zu werden brauchen, um mit Leichtigkeit die nöthige Temperatur zu erzielen; 3. Erhöhung der Leistungsfähigkeit der Schnitzelpressen um 15 bis 20 Proc.; wo früher 9 Pressen zum Abdrücken der Schnitzel von 5000 hk Rübenverarbeitung kaum genügten, reichen jetzt 8 Pressen reichlich aus; 4. Erhöhung des Trockensubstanzgehaltes der abgepressten Schnitzel von 12,6 auf 16 Proc. und darüber. In Folge dessen ist der Kohlenverbrauch in der Schnitzeltrocknung geringer; 5. die Leistungsfähigkeit des Trockenofens wird durch das Vertrocknen von warmen Schnitzeln ganz bedeutend erhöht.

Heisse Diffusion. K. Cerny (Z. Böhmen 27, 51) kann bestätigen, dass durch die heisse Diffusion: 1. Ersparnisse an Dampf, und zwar 7 bis 9 k auf 1 hk Rüben erzielt werden; 2. eine beschleunigte Arbeit, also eine bis um 20 Proc. grössere Verarbeitung, erzielt wird; 3. eine Verbesserung des Quotienten des Diffusionssaftes gegenüber der gewöhnlichen Arbeit resultirt; 4. concentrirtere Diffusionssäfte gewonnen werden; 5. eine ganz regelmässige Anwärmung der Batterie, völlig unabhängig vom Arbeiter, erreicht wird.

Die heisse Diffusion empfiehlt M. Melichar (Z. Böhmen 26, 206).

Die kalkalkalische Diffusion bietet nach Versuchen von K. Andrlik (Z. Böhmen 26, 281) keine besonderen Vortheile, im günstigsten Falle, nämlich bei niedrigen Alkalitäten, werden kaum filtrirbare Säfte erzielt, was der Hauptvortheil der vorgeschlagenen Arbeitsweise sein soll; bei höheren Alkalitäten wäre vielleicht ihre Filtration möglich, allein in dem Falle erhält man Diffusionssäfte, die für die weitere Reinigung wenig tauglich sind; die saturirten Säfte sind von schlechterer Beschaffenheit als jene aus der üblichen Arbeit. Die Kalkmenge endlich, welche bei der alkalischen Diffusion verbraucht wird, ist keineswegs unbedeutend, sie betrug in den Versuchen 1 bis 1,2 Proc.

Die Gase der Diffusionsbatterie bestehen nach Dubos (Bull. chim. 1902, 822) aus Kohlensäure und Wasserstoff.

Unbestimmbare Verluste bei der Diffusionsarbeit bespricht H. Claassen (C. Zucker. 1902, 79 u. 148). Die gewaltige Anzahl von Keimen, welche Schöne (J. 1901, 289) fand, erklärt sich aus unrichtiger Probenahme. — Nach H. Schnell (das. S. 148) bedarf es zur Aufklärung dieser Frage noch vieler Untersuchungen. — Nach F. Dewald (das. S. 124) sind die unbestimmbaren Verluste auf Gährungen im Diffuseur zurückzuführen.

Absüsswasser will W. Geese (C. Zucker. 1902, 1090) in die Diffusion zurückführen; die praktische Brauchbarkeit wird bezweifelt, aber von F. Gärtner (das. S. 1183) bejaht.

Vorrichtung zum Entwässern von Rübenschnitzeln vor dem Auspressen der Maschinenbau-Actiengesellschaft vorm. Forstreuter (D. R. P. Nr. 129 257) ist dadurch gekennzeichnet, dass mehrere um eine gemeinsame Achse drehbare, mit Wasserableitung versehene Tröge durch ein Sperrwerk nach einander derart unter die Füllöffnung gebracht werden, dass der Schwerpunkt des obersten Troges seitlich zur gemeinsamen Drehachse liegt.

Abpressen der Schnitzel vor dem Trocknen. Nach A. Herzfeld (Z. Zucker. 1902, 600) soll man zur Ersparung von Kosten bei der Trocknung erstreben die Schnitzel so stark wie möglich abzupressen, ohne befürchten zu müssen, im Presswasser zu grosse Verluste zu haben. — Nach fernerem Versuche desselben (das. S. 701) hängen die Verluste an Nährstoffen beim Abpressen der ausgelaugten Schnitzel in erster Linie von der Art der Diffusionsarbeit ab. Bei kalter Arbeit, insbesondere beim kalten Absüssen der Batterie, sind diese Verluste wesentlich geringer, als wie bei heisser Arbeit. — Arbeitet man auf der Batterie nicht zu heiss, so halten sich auch bei starkem Abpressen der Schnitzel (auf ungefähr 18 Proc. Trockensubstanz) die Verluste im Presswasser in unbedenklichen Grenzen. Verluste, welche in der Praxis dadurch entstehen können, dass gröbere Pülpetheile mit in das Presswasser gelangen, sind bei den Versuchen nicht berücksichtigt. — Die Versuche bestätigen die bereits in der Praxis vielfach gemachte Beobachtung, dass die Pressbarkeit der Schnitzel eine um so bessere ist, mit je höherer Temperatur sie in die Presse gelangen. Doch tritt ein Unterschied zwischen der Pressbarkeit kälterer und wärmerer Schnitzel nicht mehr hervor, wenn der angewandte Druck sehr stark wird. Bei unvollkommen ausgelaugten Schnitzeln ist der Verlust im Presswasser bedeutend grösser, als bei gut ausgelaugten und zwar nimmt er selbstverständlich in dem Maasse zu, als die Auslaugung schlechter gewesen ist. Bei frischen Schnitzeln bestätigt sich, dass deren Pressbarkeit auffallend zunimmt, wenn sie für kurze Zeit mit heissem Saft eingemaischt werden. Wird die Einmaischdauer längere Zeit ausgedehnt, so nimmt jedoch die anfänglich bei höherer Temperatur eingetretene leichte Pressbarkeit wiederum ab.

Die Einwirkung hoher Hitzegrade auf die Eiweissverdaulichkeit der Trockenschnitte untersuchte Fr. Strohmer (Oesterr. Zucker. 1902, Sonderabdr.). Darnach werden beim Anbrennen der Schnitte zuerst die stickstofffreien Extractivstoffe angegriffen, welchen dann die Amidstoffe (nichteiweissartigen Stoffe) folgen. Der Fettgehalt erfährt dadurch eine scheinbare Erhöhung, dass sich beim Anbrennen Producte der trockenen Destillation bilden, welche in Aether löslich sind. Die Eiweisskörper erleiden erst in einem späteren Zeitpunkte, also erst bei weitgehenderem Anbrennen, eine tiefere Zersetzung oder directe Zerstörung, dagegen wird ihre Verdaulichkeit schon zu Beginn des Anbrennens wesentlich herabgesetzt. Die beobachtete geringe Steigerung des Eiweissgehaltes ist nur eine scheinbare, und zwar bedingt durch die Abnahme der stickstofffreien Extractivstoffe. Setzt man den Eiweissgehalt sowie die Verdaulichkeit desselben in der als „Normalschnitte" bezeichneten Probe gleich 100, so ergibt sich

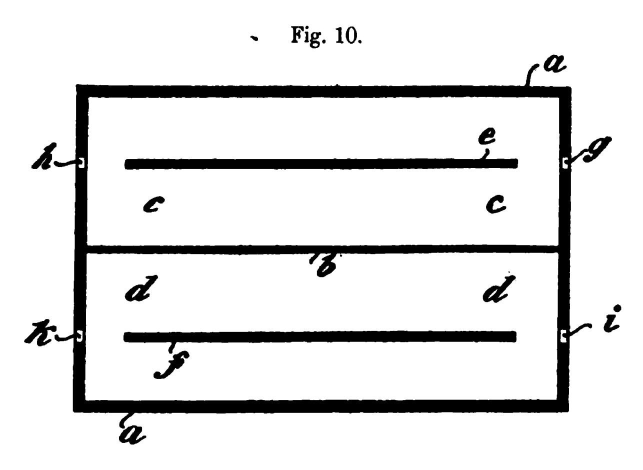
	Normalschnitte	Etwas angebrannte Schnitte	Stärker angebrannte Schnitte
Eiweiss . . .	100,0	100,5	103,5
Verdaulichkeit .	100,0	75,2	22,0

Diese Zahlen zeigen deutlich den raschen Abfall der Verdaulichkeit mit der Steigerung des Anbrennens, bez. der Hitze. Dass diese die Qualität der Schnitte vermindernde Veränderung des Eiweisses aber auch schon vor dem Anbrennen beginnt, zeigt die als „Normalschnitte" bezeichnete Probe, denn trotzdem dieselbe nur 3,04 Proc. angebrannte Theile enthält, beträgt die Eiweissverdaulichkeit nur noch 45,9 Proc., also etwa 60 Proc. derjenigen von frischen Schnitten. Darnach kommen also Schädigungen der Verdaulichkeit der Trockenschnitte durch Ueberhitzen weit häufiger vor, als für gewöhnlich angenommen wird, und ist zur Vermeidung dieses Uebelstandes daher der Regelung der Temperatur bei der Schnittetrocknung eine grössere Aufmerksamkeit zuzuwenden, als es bisher im Allgemeinen der Fall zu sein scheint.

Saftreinigung. Die Abscheidung von Eiweissstoffen aus Säften auf elektrolytischem Wege geschieht nach H. Aschermann (D. R. P. Nr. 131 894) mittels Anoden aus Metallsulfid. Der in die Elektrolysirgefässe eingelassene Saft durchfliesst dieselben langsam, weil sich sonst leicht Eiweissschichten vor den Elektroden bilden, welche dem Durchgange des Stromes grossen Widerstand entgegensetzen; ausserdem geht auch die Ausscheidung der Eiweissstoffe gleichmässiger von statten, wenn der Elektrolyt sich in Bewegung befindet. Als Elektrodenmaterial der Anoden dienen Metallsulfide, z. B. Eisenbisulfid (FeS_2). Die Elektrodenräume werden durch ein Diaphragma von einander getrennt, der Saft tritt in den Anodenraum, während in den Kathodenraum Wasser eingelassen wird. Die Stromdichte ist möglichst niedrig zu halten. Durch die Elektrolyse mit Schwefelmetall-Elektroden sollen die Eiweissstoffe bis auf zu vernachlässigende Mengen ausfallen. Zugleich soll mit denselben auch ein grosser Theil der anderen Nicht-

zuckerstoffe mitgerissen werden, während der Zucker selbst, als Nichtelektrolyt, vorausgesetzt natürlich, dass die Stromdichte und damit auch die Spannung so niedrig gehalten wird, dass eine Zersetzung desselben nicht eintreten kann, sich der Elektrolyse entzieht. — Das (schematisch dargestellte) Elektrolysirgefäss *a* (Fig. 10) wird durch das Diaphragma *b* in den Kathodenraum *c* und den Anodenraum *d* eingetheilt, in welchen

Fig. 10.



die Kathode *e* bez. die Anode *f* untergebracht ist. Das Wasser tritt bei *g* in den Kathodenraum *c* ein und verlässt denselben bei *h*. Der Saft tritt bei *i* in den Anodenraum *d* ein und verlässt denselben bei *k*. Nach seinem Austritt aus den Elektrolysirgefässen wird der Saft filtrirt und kann dann, nachdem er vorher auf die nöthige Alkalität gebracht ist, direct in die Vacuumpfannen geleitet werden.

Die Reinigung von Zuckersäften durch Elektrolyse wird nach A. Nodon und J. Piettre (D. R. P. Nr. 131 875) durch Zusatz von Mangansuperoxyd begünstigt, welches die Bildung des Sauerstoffes an der Anode und die Verbindung desselben mit den nicht zuckerhaltigen, organischen und unorganischen Substanzen vermittelt. Ferner werden diese Reactionen durch die Gegenwart von Kalk in den zweckmässig vorher erwärmten Zuckersäften, sowie durch die Anwendung unveränderlicher Elektroden wesentlich befördert. — Die bei dem Verfahren verwendeten Elektroden, welche durch die Wirkung des Stromes nicht angegriffen werden sollen, werden aus einer Legirung von 80 Proc. Blei und 20 Proc. Antimon hergestellt. — Die Einrichtung besteht im Wesentlichen aus Bottichen, welche aus Cement, Holz oder isolirtem Metall hergestellt werden; die senkrecht angeordneten Elektroden befinden sich sehr nahe neben einander. Die Bottiche werden zu Gruppen von 5 oder 6 vereinigt und stufenartig über einander gestellt, um die Circulation der Zuckersäfte von dem einen zu dem anderen Bottich zu erleichtern. Auf dem Boden der Bottiche sind unterhalb der Elektroden

drehbare Flügel angeordnet, mittels welcher die Flüssigkeit beständig durchgerührt wird. — Die zu behandelnden Zuckersäfte werden auf einer Temperatur von etwa 60° gehalten. Man setzt der Zuckermasse Kalkmilch im Verhältniss von 1,4 k ungelöschtem Kalk auf 100 k Zuckerrüben und ferner Mangansuperoxyd zu, letzteres in Form eines feinen Pulvers und in dem Verhältniss von etwa 50 g auf 100 k Zuckerrüben. Das Mangansuperoxyd und der Kalk werden in der Flüssigkeitsmasse durch Rührflügel und durch die beständige Circulation der Flüssigkeit fein vertheilt. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit treten Schaumbildungen auf, welche nach Bedarf beseitigt werden. Die Zuckersäfte trüben sich bald unter dem Einflusse der elektrolytischen Oxydation, und man kann nach stattgehabter Elektrolyse feststellen, dass der grösste Theil der in den Säften enthaltenen Gummi- und Albuminstoffe niedergeschlagen ist. Nach dieser Ausfällung wird die oben befindliche Flüssigkeit durchsichtig und fast farblos. Der ganze Arbeitsvorgang vollzieht sich in ungefähr 1 Stunde. — Die zu der Behandlung der Zuckersäfte nöthige Spannung beträgt etwa 5 Volt für jeden Bottich, also 25 bis 30 Volt für jede Bottichgruppe. Die Stromdichte beträgt etwa 1 Ampère auf 1 qc Elektrodenfläche und der gesammte Kraftaufwand ungefähr 6 Kilowatt auf 10 hl Zuckersaft. Nach der elektrolytischen Oxydation werden die Zuckersäfte einer doppelten Saturation unterzogen, dann in der üblichen Weise in Filterpressen filtrirt und verkocht.

Verfahren der elektrolytischen Reinigung zuckerhaltiger Lösungen von A. Kollrepp und A. Wohl (D. R. P. Anmeld.; D. Zucker. 1902, 1280) ist gekennzeichnet durch die Zugabe von Bleisaccharat oder anderen leicht angreifbaren basischen Blei- oder Zinkverbindungen zum Saft. Rübendiffusionssaft wird mit etwa 0,3 Proc. Kalk und Kohlensäure oder auch einem schwachsauren, fällend wirkenden Mittel versetzt und nach Zusatz von kohlensaurem Kalk oder einem anderen Filtrationsmittel durch die Presse geschickt. Die Vorfiltration hat den Zweck, die Anhäufung in Alkali unlöslicher Verunreinigungen im Bleimaterial zu verhindern. Der klare Saft wird mit 8 bis 10 Proc. seines Gewichtes an feuchtem Bleisaccharat (von 50 Proc. Wassergehalt) vermischt und unter intensivem Rühren z. B. durch Lufteinblasen bei etwa 60° elektrolysirt. Als positive Stromelektrode haben sich Platten von natürlicher oder künstlicher Elektrodenkohle bewährt, als negative Stromelektroden Eisenplatten, als Diaphragma Pergamentpapier, das durch dauernde Benutzung fester wird, ohne sich zu verstopfen. Bei 3 cm Elektrodenabstand und 8 bis 10 Volt Spannung ist die Stromdichte auf 1 qd im Beginn $1^1/_2$ Amp., dieselbe sinkt natürlich in dem Maasse, als das Alkali durch Elektrolyse entfernt wird, und ist im Durchschnitt mit etwa 1 Amp. zu rechnen. Die Reinigung ist beendet, wenn eine Probe des filtrirten Saftes mit einem Tropfen Bleiessig keinen Niederschlag mehr ergibt; es diffundirt etwa 1 Proc. Kalihydrat auf Zucker zur negativen Stromelektrode. Die Alkalilösung braucht nicht jedesmal

erneuert zu werden, sondern man kann sie durch wiederholte Benutzung anreichern, insbesondere beim Einleiten von Kohlensäure. Bei der durchschnittlichen Stromdichte von 1 Amp. auf 1 qd werden auf 1 cbm Saft Tagesverarbeitung $^1/_4$ qm Elektrodenfläche und 10 Pf.-Stunden verbraucht. Der filtrirte Saft ist hell, der scheinbare Reinheitsquotient höher als 96; Invertzucker wird nicht gebildet. Der geringe Bleigehalt des Saftes (unter $^1/_{10}$ Proc.) wird in bekannter Art durch Kalk und Kohlensäure entfernt und der Saft dann wie üblich weiter verarbeitet. — Der feuchte Niederschlag von Bleiverbindungen der Nichtzuckerstoffe (von 30 Proc. Wassergehalt) wird mit $^1/_8$ seines Gewichtes an Zucker in Form des Ablaufes vom ersten oder zweiten Product und mit dem 2- bis 3fachen seines Gewichtes an $1^1/_2$fach normaler Alkalilauge bei etwa 50 bis 55° zusammengerührt. Die zuckerfreie Lauge enthält nun die bei der elektrolytischen Saftreinigung an Blei gebundenen Nichtzuckerstoffe und wird mit Kohlensäure saturirt, um gelöstes Blei abzuscheiden, eingedampft, gebrannt und durch Caustificiren der Schlempekohle mit Kalk zu Alkali regenerirt (?).

Saftgewinnung nach Steffen. Das in der Zuckerfabrik Brühl versuchsweise eingeführte Verfahren beruht darauf, dass frische Rübenschnitzel, welche mit heissem Saft auf Temperaturen von 70 bis 80° gebracht und dann sofort in Schnitzelpressen gepresst werden, erheblich mehr Saft abgeben, als wenn die Schnitzel kalt gepresst werden. Zur Ausführung der Saftgewinnung werden die frischen Schnitzel mit vorher gewonnenem Safte, der auf 90 bis 100° angewärmt ist, im Verhältniss von 1:4 oder 1:5 gemischt. Sobald die Schnitzel die Temperatur von 70 bis 80° angenommen haben, wird der Saft abgezogen und die heissen Schnitzel abgepresst. Man erhält dabei etwa 70 Th. Saft auf 100 Th. frische Schnitzel und 30 Th. Pressrückstände mit etwa 30 bis 35 Proc. Trockensubstanz. Der erhaltene Saft ist, da kein Wasser bei der Saftgewinnung zugesetzt wird, sehr concentrirt und besitzt eine weit höhere Reinheit als der aus gleichen Rüben gewonnene Diffusionssaft. Nach der Scheidung und Saturation ist der Unterschied in der Reinheit der Säfte aber wesentlich geringer; die Differenz übersteigt dann wahrscheinlich nicht 2 Proc. im Durchschnitt. Diese Thatsachen sind, soweit es sich um Rübenbrei handelt, bekannt gewesen; als neu dürfte dabei nur die Anwendung auf frische Schnitzel angesehen werden und dass Steffen vollständig davon absieht, viel Zucker aus der Rübe im Saft zu gewinnen. Die Pressrückstände, welche etwa 30 Proc. auf Rüben ausmachen, enthalten neben 5 bis 6 Proc. Mark 24 bis 25 Proc. Rübensaft mit 14 bis 15 Proc. Polarisation. In den Rückständen verbleiben daher rund 3,5 Proc. Zucker auf Rüben berechnet und, wenn die Rüben 14,5 Proc. Zucker enthalten, so werden nur 11 Proc. im Saft gewonnen. Die zuckerhaltigen Rückstände werden getrocknet und daraus ein sog. Zuckerfutter gewonnen, dessen Gewicht 10,5 Proc. auf Rüben beträgt und dessen Zuckergehalt 30 bis 35 Proc. ist. (C. Zucker. 1902, 579.)

Steffen'sches Verfahren. Nach Schwenzer (D. Zucker. 1902, 774) schnitzelt Steffen die Zuckerrübe in bisheriger Weise, bringt die Schnitte im Verhältniss von 1 Schnitt zu 5 bis 8 Saft in Rübensaft von etwa 16° Brix, der auf 96 bis 100° angewärmt worden ist. Die Schnitte verbleiben etwa $1^1/_2$ bis 2 Minuten in diesem Saft und werden hierbei auf etwa 80° angewärmt. Nachdem der ursprüngliche Saft, der Brühsaft, abgezogen ist, werden die Schnitzel in Schnitzelpressen abgepresst. Der so gewonnene Presssaft geht zur Weiterverarbeitung, mit 1 Th. des Brühsaftes oder allein. Gewonnen werden sollen auf diese Weise etwa 80 Proc. des in der Rübe enthaltenen Zuckers. Der Rest bleibt in den Schnitzeln, welche getrocknet werden. Der gewonnene Presssaft soll sich durch sehr hohe Reinheit auszeichnen, demgemäss sich leicht verarbeiten und vorzügliche und reichliche Krystallisation ergeben. „Es wird also nur hochwerthiger Zucker gewonnen, die letzten Abläufe werden mit den Schnitzeln verfüttert und da natürlich einige Procente weniger krystallinischer Zucker gezogen werden als heute, so wird der Zuckermarkt entlastet. Die Ueberflüsse werden dahin schwinden, und der Zuckerpreis wird steigen. Damit aber werden wir auch gezwungen sein, zu unserer alten Diffusion zurückzukehren, denn es ist klar, dass, wenn das neue Verfahren überhaupt rentabel ist, es dies doch nur sein kann bei niederem Zuckerpreis."

Gewinnung von Zuckersäften aus Zuckerbrei. Nach C. Steffen (Oesterr. Pat. 1901 Nr. 6661 u. 7485) werden die Rüben in bekannter Art auf Rübenbrei oder Rübenschnitzel zerkleinert, worauf in geeigneten Vorrichtungen eine entsprechende Menge unverdünnten, unter höherem Druck aus zerkleinerten Rüben gewonnenen Rohsaftes auf diese Rübenmasse einwirken gelassen wird. Von dem freiwillig oder unter geringem Druck von der zerkleinerten Rübenmasse ablaufenden Rohsaft wird eine dem verwendeten Rübenquantum äquivalente Saftmenge zur Scheidepfanne abgeführt, während der andere Theil mit den Pflanzentheilchen unter entsprechend hohem Druck in geeigneten Abtrennvorrichtungen (Filterpressen, continuirliche Walzenpressen, Centrifugen u. dgl.) in Pressrückstand und Presssaft zerlegt wird. Der so abgeschiedene Presssaft gelangt wiederum auf weitere zerkleinerte Rübenmassen in gleicher Weise zur Einwirkung, während der Pressrückstand als extractivstoffreiches Futter Verwendung findet. Das in die Scheidepfanne geführte Saftquantum beträgt seinem Gewicht nach das um den ausgeschalteten Rückstand verminderte Rübengewicht. — Nach Aulard (Sucr. belge 30, 513) ist das Steffen'sche Verfahren nicht zu empfehlen.

Zur Reinigung von Diffusionssäften werden nach J. N. Lehmkühl (D. R. P. Nr. 128443) die Eiweisskörper vor der Behandlung mit Kalk durch einen geringen Zusatz von Aluminiumsulfat (bis 0,5 Proc.) und Erwärmung bis auf 90 bis 100° in dem Rohsaft coagulirt, worauf die Säfte nur mit der unbedingt zur Reinigung erforderlichen Kalkmenge behandelt und zum Schluss durch starkes Aufkochen von

Aluminiumhydroxyd, welches etwa in Lösung gegangen ist, befreit werden. Um auch die Zersetzung der im Rohsaft enthaltenen Rohfaser durch den Kalk zu vermeiden, wird nach der Behandlung mit Aluminiumsulfat zunächst nur so viel Kalk zugesetzt, als zur Filtration des Saftes erforderlich ist, das ist ungefähr 0,3 bis 0,5 Proc. Erst nach Filtration über beliebige mechanische Filter wird der Saft dann mit einer sehr geringen Menge Kalk versetzt (z. B. 0,5 Proc.), stark gekocht und saturirt. Wird die Rohfaser aber durch gute Pülpefänger zurückgehalten, so dass man eine Zersetzung derselben durch den Kalk und den damit verbundenen Uebergang von organischsauren Kalksalzen in den Saft nicht zu befürchten braucht, so kann man dem Saft nach der Behandlung mit Aluminiumsulfat direct Kalk ($^3/_4$ bis $1^1/_4$ Proc.) zusetzen und kochen. Ein Sieden nach der Behandlung mit Kalk ist insofern von Bedeutung, als man darnach sicher sein kann, alles Aluminiumhydroxyd aus der Lösung entfernt zu haben.

Verfahren zur ununterbrochenen Saturation gekalkter Zuckersäfte von E. Duflos und L. Naudet (D. R. P. Nr. 127 847) besteht darin, dass man in einem theilweise mit Zuckersaft gefüllten Gefässe zunächst des Niveau der Flüssigkeit feststellt, welches dem gewünschten Grade der Saturation des austretenden Zuckersaftes entspricht, worauf der saturirte Zuckersaft bei constant bleibendem Niveau abgelassen wird, indem man gleichzeitig und unterbrochen eine dem austretenden Zuckersaft entsprechende Zuckersaftmenge bei constant bleibender Zufuhr des Saturationsgases in das Gefäss einführt, zum Zweck in stetigem Betriebe den Saturationspunkt durch das Flüssigkeitsniveau selbstthätig zu regeln und dadurch Schaumbildungen zu verhüten.

Vorrichtung zur Abscheidung des Schaumes von Zuckersäften im Vorwärmer von Ziekeriek (D.R.P.Nr.131 895) besteht aus Treibflügeln, welche den Schaum aus einer vom Saftablass getrennten Auslassöffnung herausbefördern.

Apparate zur Trockenscheidung von Zuckersaft. Nach F. Goller (D. R. P. Nr. 132 092) ist ein in dem Saftbehälter sich drehender Kalkkorb in mehrere Etagen mit gelochten Böden getheilt, welche zur Vertheilung des Kalkes in mehrere flache Schichten dienen, um dem Saft zur vollkommenen Scheidung eine möglichst grosse Berührungsfläche mit dem Kalk zu geben.

Scheidung und Saturation. Nach J. Schnell und W. Geese (C. Zucker. 1902, 304) hängt die schwere Filtrationsfähigkeit von heiss geschiedenen und saturirten Säften ausschliesslich von der im Safte gelösten Menge CaO (Anfangsalkalität) ab. Temperatur während der Saturation, sowie Zuckergehalt üben keinen merkbaren Einfluss aus. Bei höherer Anfangsalkalität tritt auch die schwere Filtration bei entsprechend höherer Endalkalität auf, und umgekehrt. Die gute Filtrirbarkeit hängt bei genannten Säften von der Anfangsalkalität und Saturationstemperatur ab. Bei höherer Anfangsalkalität tritt auch eine gute

Filtration schon bei höherer Endalkalität ein; gleichzeitig bedingt die höhere Saturationstemperatur ebenfalls ein besseres Filtriren schon bei entsprechend höherer Endalkalität. Scheidesäfte und Zuckerlösungen, die eine Anfangsalkalität von nur 0,12 Proc. CaO haben, zeigen bei Behandlung mit Kohlensäure keine Verdickungserscheinung und keinen merkbaren Unterschied in der Filtrationsfähigkeit. Hier scheint also die Grenze für diese Erscheinung zu liegen, weil bei Säften von 0,18 Proc. CaO Anfangsalkalität bei der Saturation schon mit dem Auftreten von schwerer Filtration zu rechnen ist. Bei genügender Anfangsalkalität tritt genannte Verdickungserscheinung in concentrirteren, sowie sehr verdünnten Zuckerlösungen oder Betriebssäften immer auf, wenn die Alkalität auf einen gewissen Punkt, der von der Anfangsalkalität abhängig, gesunken ist. Mit der Verdickung der Flüssigkeit ist die schwere Filtration und eine Polarisationsverminderung verknüpft. Letztere erreicht aber ihren niedrigsten Punkt nicht bei der stärksten Verdickung. Der sich bildende dicke, gelatinöse Niederschlag zersetzt sich durch höhere Temperatur, Behandlung mit Wasser sowie auch durch Kohlensäure. — Ferner: Bei genügend alkalischen Säften (von 0,18 Proc. CaO aufwärts) fällt beim Einleiten von Kohlensäure zuerst nicht nur kohlensaurer Kalk aus, sondern es bildet sich auch eine lösliche Carbonatverbindung. Es wird also ein Theil der Kohlensäure sozusagen im Safte aufgelöst. Der Punkt der schwersten Filtrirbarkeit ist da zu suchen, wo der Saft sein Sättigungsvermögen für CO_2 erreicht hat. Wahrscheinlich bleiben die sich zuerst bildenden kohlensauren Salze als basische Salze in Lösung. In dem Maasse, wie man sich dem Sättigungsgrad nähert, bildet sich eine Verbindung von Kalkcarbonat und Zucker. Beim Ausfällen dieser Verbindung ist eine plötzliche Alkalitätsabnahme zu beobachten, womit sich auch das Ausfallen von basisch-kohlensaurem Kalk erklären liesse. Die zuerst in Lösung bleibenden Salze sind in neutralen oder schwach alkalischen Säften weniger löslich, wie auch die Ausscheidungen mit Essigsäure beweisen. Die mit Essigsäure ausfällbare Menge ist verschieden an den Punkten der schweren Filtrirbarkeit, dieselbe hängt ab von der Anfangsalkalität und Temperatur während der Saturation. — Für den Fabrikbetrieb erhellt daraus, wie wichtig es ist, die Alkalitäten der geschiedenen unsaturirten Säfte zu bestimmen. Man bekommt erst dadurch ein Bild, in welchen Grenzen der Kalkgehalt der Säfte wechselt, bei anscheinend demselben Kalkverbrauch.

Nach Versuchen mit Trockenkalk und reinen Zuckerlösungen von J. Schnell und W. Geese (C. Zucker. 1902, 442) gehen bei den in der Fabrikation üblichen Kalkzusätzen bei denselben Temperaturen verschiedene Mengen Kalk in Lösung. Wird der Kalk in Form von Kalkmilch zugefügt, so ist die in Lösung gehende Kalkmenge nur dann constant, wenn während der Operation keine Temperaturschwankungen stattfinden. Das Lösungsvermögen von Zuckerlösungen für Kalk ist bei gleicher Concentration für eine bestimmte Temperatur abhängig a) von der Form, in welcher der Kalk zugesetzt wurde; b) von den stattgehabten

Schwankungen der Temperatur; c) bei Trockenkalk von der Löschfähigkeit des Aetzkalkes; d) bei Kalkpulver auch von der Art und Weise, wie die Mischung gehandhabt wird. — Bei Anwendung von Kalkmilch (2 bis 3 Proc. CaO) werden gelöst bei 70°

a. wenn die Temperatur nicht unter 70° gesunken ist, bis 0,25 Proc. CaO
b. wenn die Temperaturen zwischen 50 und 70° lagen „ 0,42 „ „
c. wenn Abkühlungen bis auf 20° stattgefunden haben „ 1,34 „ „
(Diese Zahlen beziehen sich auf Zuckerlösungen von 9 bis 10,5 Polarisation.)

Bei Anwendung von Stückenkalk werden bei 70° gelöst:

10proc. Zuckerl.	a. wenn die Temperatur nicht unter 70° gesunken	0,30 bis 0,50 Proc. CaO
	b. wenn die Temp. zwischen 50 u. 70° schwankten	0,47 „ 0,70 „ „
12proc. Zuckerl.	a. wenn die Temperatur nicht unter 70° gesunken	0,52 „ 0,63 „ „
	b. wenn die Temp. zwischen 50 u. 70° schwankten	0,72 „ 0,90 „ „

Bei Abkühlung einer mit Kalk gesättigten Zuckerlösung tritt jedesmal eine Polarisationsabnahme der Lösung ein; neben der Auflösung von noch vorhandenem ungelöstem Kalk scheidet sich also in diesem Falle unlösliches Saccharat aus. Findet ein abermaliges Erhitzen der Lösung statt, so wird die ursprüngliche Polarisation erreicht.

Die dritte Saturation empfiehlt Collignon (Bull. chim. 1902, 310).

Ununterbrochene Saturation von Zuckersäften bei gleichbleibender Alkalität. Nach E. Duflos und L. Naudet (D. R. P. Nr. 127 847) stellt man zunächst in dem theilweise mit Zuckersaft gefüllten Gefässe das Niveau der Flüssigkeit fest, welches dem gewünschten Grade der Saturation entspricht, indem das Niveau bei der mit Gasblasen durchsetzten Flüssigkeit von dem Saturationsgrade abhängt, lässt den saturirten Zuckersaft bei constant bleibendem Niveau ab und führt gleichzeitig und ununterbrochen eine dem austretenden Zuckersaft entsprechende Zuckersaftmenge bei constant bleibender Zufuhr des Saturationsgases in das Gefäss ein. Hierdurch wird in stetigem Betriebe der Saturationspunkt durch das Flüssigkeitsniveau selbstthätig geregelt und Schlammbildung verhütet.

Absetzgefäss für Zuckersaft oder andere Flüssigkeiten. Nach India Development (D. R. P. Nr. 132 479) wird die zu klärende Flüssigkeit sehr ruhig und gleichmässig eingeführt und auch der geklärte Saft vollkommen ruhig und gleichmässig abgeführt, ohne örtliche Strömungen in der Flüssigkeit und ohne dass die Flüssigkeit während des Absetzens unnöthigerweise der Einwirkung der umgebenden Luft ausgesetzt würde.

Apparat zur Vertheilung pulverförmiger Stoffe, insbesondere zwecks Reinigung von Zuckersäften, von F. Harm (D. R. P. Nr. 122 521) dient hauptsächlich zur Reinigung der Zuckersäfte von Alkalien durch eisenschüssigen quarzreichen Thon und bezweckt insbesondere, den gemahlenen Thon abgemessen und fein vertheilt unter Vermeidung von Staub in den Arbeiträumen mit den Rübenschnitzeln gleichmässig zu vermengen.

Reinigung von Zuckerlösungen durch Fluorverbindungen. Nach L. Lefranc (D. R. P. Nr. 128 975) wird die höchstens 40° warme Lösung mit 1,2 bis 1,5 k Kieselfluoreisenoxydul ($FeSiF_6$) in einer Lösung von 20 bis 40 B. auf 1 k der vorhandenen Aschenbestandtheile versetzt. Wenn also ihr Gehalt an Aschenbestandtheilen 2 k beträgt, so fügt man 1,5 $\times$ 2 = 3 k Kieselfluoreisenoxydul hinzu. Man rührt tüchtig in einem Mischgefäss um und filtrirt. Der auf dem Filter zurückgebliebene Niederschlag enthält beinahe die gesammten Salzbestandtheile, welche in der Lösung vorhanden waren, als fluorkieselsaures Alkali. Die ablaufende Flüssigkeit enthält den grössten Theil des Eisens in Form von mineralischen oder organischen Eisensalzen. Hierauf folgt eine organische Reinigung. — Die erwähnte Flüssigkeit, welche in Folge der beschriebenen Behandlung von ihren Aschenbestandtheilen befreit ist, versetzt man mit Baryum- oder Strontium-Aluminat, bis sie rothes Lakmuspapier bläut. Wenn dieser Punkt erreicht ist, fügt man Kalkmilch zu, bis man eine Alkalität erreicht, welche von 0,1 bis 0,5 g Kalk im Liter wechseln kann. Man erhitzt hierauf bis auf 75° oder bis zum Kochen, je nachdem ob Glukose vorhanden ist oder nicht. Die erhitzte Flüssigkeit wird filtrirt; der Niederschlag, welcher die Verunreinigungen und die angewandten Reagentien enthält, wird, um Zuckerverlust zu vermeiden, ausgewaschen. Die abfliessende Flüssigkeit ist schon beträchtlich entfärbt. — Man kann natürlich auch die Art der Neutralisation umkehren und zuerst Kalk- und dann Baryum-Aluminat zu der Lösung setzen; die ersterwähnte Arbeitsweise gestattet nur eine geringe Menge Aluminat zuzusetzen, um den höchsten Grad der Reinigung zu erzielen. Baryum- oder Strontium-Aluminat wirkt angeblich so auf die in den Lösungen enthaltenen Salze, dass vorerst die in den Sulfaten enthaltene Schwefelsäure unter Bildung eines unlöslichen Sulfats abgeschieden wird, andererseits ist es eine bekannte Thatsache, dass durch Baryt und Strontion die organischen Stoffe niedergeschlagen werden, welche durch den Kalk nicht entfernt werden. Die aus dem Aluminat gebildete Thonerde wirkt auf die Farbstoffe ein, welche sie in Form von Farblacken niederreisst. Ferner entfernt die Thonerde die letzten Spuren Eisen unter Bildung von Eisenaluminat, was ausserordentlich wesentlich ist. Die combinirte Verwendung von Aluminat und Kalk ist deswegen von grosser Bedeutung, weil es hierdurch ermöglicht wird, das Aluminat in möglichst geringer Menge verwenden zu können, was erstens wegen des hohen Preises des Aluminates und ferner wegen der Rückstände, welche es bildet, sehr wichtig ist. — Nachdem die Reinigung durch Aluminat und Kalk erfolgt ist, wendet man zuletzt eine abschliessende Reinigung an. Nach der beschriebenen Behandlung ist die Lösung von 60 bis 65 Proc. ihrer Aschenbestandtheile befreit und ihr Reinheitsquotient ist um ungefähr 10 Proc. gestiegen. Um die Reinigung zu vollenden, muss man zunächst den Gehalt der Flüssigkeit an Aschenbestandtheilen bestimmen und, wenn derselbe bekannt ist, pro 1 k Asche 0,5 bis 0,8 k Ammoniumphosphat hinzufügen. Da die Menge der zurück-

gebliebenen Aschenbestandtheile gewöhnlich gering ist, so genügt es, unter tüchtigem Umrühren die Zuckerlösung mit einer titrirten Ammoniumphosphatlösung zu versetzen. Hierauf erhitzt man und filtrirt.

Die Wirkung von Schwefligsäure auf Zuckersäfte untersuchte Kowalsky (Westnik sacharn 1901; D. Zucker. 1902, 655). Darnach bewirkt die Schwefelung der Säfte eine starke Wirkung in Bezug auf Viscosität und Entfärbung. Knochenkohle bedingt eine intensivere Entfärbung als schweflige Säure. Die Schwefelei halb eingedickter Säfte (Mittelsaft) äussert bessere Erfolge als bei Dünnsäften. Die schlechtesten Resultate werden erzielt, wenn Dünnsäfte zuerst geschwefelt und dann mit CO_2 behandelt werden. — Die Schwefelung von Dünnsäften ist am rationellsten, wenn sie nach der Behandlung mit Kohlensäure erfolgt. Der grösste Erfolg wird erzielt, wenn halb concentrirte Säfte mit SO_2 und Knochenkohlenpulver behandelt werden. Die schweflige Säure äussert eine günstige Einwirkung auf die organischen stickstoffhaltigen Nichtzuckerstoffe. Der Erfolg der Schwefelei basirt auf der Entfärbung und Viscositäts-Verminderung, bei gleichzeitiger Zersetzung der schädlichsten Nichtzuckerstoffe — und zwar des organischen stickstoffhaltigen Nichtzuckers.

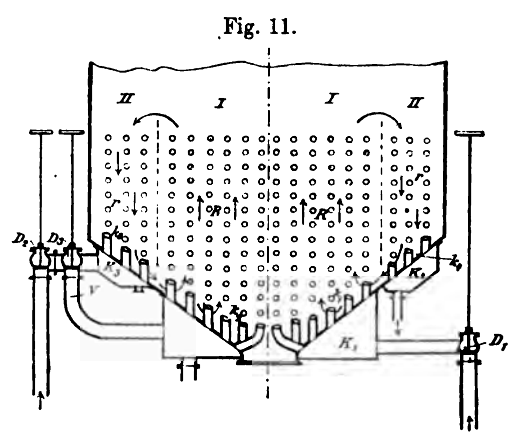
Schlecht filtrirender Saturationsschlamm hatte nach O. Fallada (Oesterr. Zucker. 1902, 55) folgende Zusammensetzung (auf Trockensubstanz berechnet):

Kieselsäure und Unlösliches	2,18
Eisenoxyd und Thonerde	4,32
Kalk	38,33
Magnesia	1,48
Kali	0,29
Natron	0,25
Kohlensäure	27,07
Phosphorsäure	1,69
Schwefelsäure	0,43
Kalk an organ. Säuren gebunden	0,73
Zucker	7,41
Fett	0,21
Andere organische Stoffe	15,61
	100,00
Stickstoff	0,26
Furfuroide als Pentosane gerechnet	1,11

Verdampfapparate. Eindampfen von Zuckersäften in Vacuumapparaten. Nach W. Greiner (D. R. P. Nr. 127561) ist der Heizkörper durch die Art der Verbindung der einzelnen Heizelemente unter sich und mit der Zu- bez. Ableitung des Heizdampfes in zwei von einander unabhängige concentrische Theile I und II zerlegt (Fig. 11 S. 318), deren jeder eine besondere Dampfzuleitung und eine besondere Ableitung für das Niederschlagwasser besitzt. Die Dampfpfostengruppe k_1 des Theiles I steht mit der Dampfzuleitung K_1 in Verbindung, die Wasserpfostengruppe k_2 desselben Theiles mit der Niederschlagwasserableitung K_2; im Theile II sind die Dampfpfosten k_3 mit der Zu-

leitung K_2 und die Wasserpfosten k_4 mit der Ableitung K_4 verbunden. Die Dampfleitung K_1 für den Theil I ist mit dem Ventile D_1 versehen, die Zuleitung K_3 für den Theil II mit dem Ventile D_2. — So lange noch Saftnachzüge stattfinden und der Gefässinhalt unter stetiger Bewegung gekocht werden soll, werden durch Oeffnen des Ventiles D_1 nur die den Theil I bildenden Rohre *R* beheizt, während die Rohre *r* des Theiles II unbeheizt bleiben. In Folge dessen tritt innerhalb der Rohre *R* ein lebhafter Auftrieb der kochenden Masse ein, innerhalb der Rohre *r* dagegen ein entsprechender Abfall nach unten, wie durch die Pfeile angedeutet ist. Dieser Kreislauf dauert so lange fort, bis in Folge der fortschreitenden Verdampfung die Masse so schwerflüssig wird, dass die durch den Auftrieb hervorgerufene Bewegung nur noch sehr schwach oder gar nicht mehr stattfindet. Dann werden auch die Rohre *r* des Theiles II durch Oeffnung des Ventiles D_2 beheizt, und es tritt nun der ganze Heizkörper gleichmässig in Thätigkeit, bis die Masse auf den gewünschten Grad eingekocht ist. — Will man den aus den Rohren *R* kommenden, freilich schon etwas expandirten Dampf noch zur Beheizung der Rohre *r* verwenden, so kann man mittels eines durch ein drittes Ventil D_3 absperrbaren Rohres *v* die Kammern K_2, den Ableitungsraum für den aus den Rohren *R* entweichenden Dampf, mit der für die Rohre *r* bestimmten Einströmungskammer K_3 verbinden und das Ventil D_2 dann geschlossen halten.

Fig. 11.



Einführung der Füll- und Nachziehsäfte. Nach W. Greiner (D. R. P. Nr. 129 007) ist in dem Vacuumkochgefäss *a* (Fig. 12) das seitlich eintretende Füllrohr *b* an geeigneter Stelle nach dem Boden zu abwärts geführt, und zwar ist es wegen des den unteren Theil des Gefässes ausfüllenden auf der Zeichnung nicht dargestellten Heizkörpers in einem rechten Winkel geknickt. Am unteren Ende des Rohres befindet sich ein trichterförmiger Ansatz *c*, vor dem ein in Richtung der Rohrachse verstellbarer Deckel *d* angebracht ist. Der zwischen diesem Deckel und dem Trichterrande befindliche ringförmige Spalt *e* bildet die Austrittsöffnung des Füllrohres *b*, deren Weite durch die Verstellung des Deckels *d* verändert werden kann. Diese Verstellung geschieht durch das im Innern des Füllrohres *b* liegende Gestänge *fg* in der Weise, dass die mittels der Handhabe *g* drehbare Stange *f* ein Excenter *i*

oder einen excentrischen Zapfen trägt, an dem die senkrechte Stange *g* aufgehängt ist. Durch Drehen der Stange *f* findet dann ein Heben oder Senken der Stange *g* und des von dieser getragenen Deckels *d* statt, wodurch der Spalt *e* verkleinert bez. vergrössert wird. — Bei der Füllung des Kochgefässes mit dem ersten Saft wird der Schlitz *e* auf grösste Weite gestellt. Bei Einführung der Nachziehsäfte während des Kochens dagegen wird der Schlitz nach Bedarf verengt, wodurch man die in die Kochmasse eintretenden Saftmengen zur Erzielung einer feinen Vertheilung des Saftes mit entsprechend hoher Geschwindigkeit aus dem Zuflussrohr austreten lassen kann.

Fig. 12.

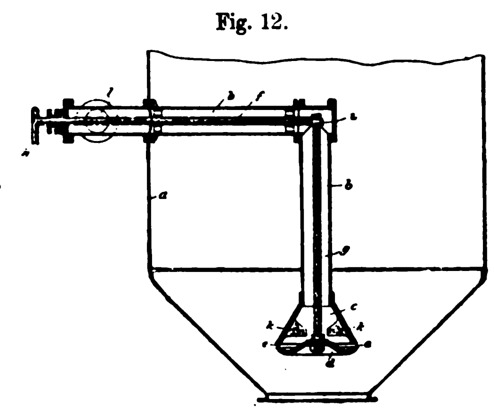
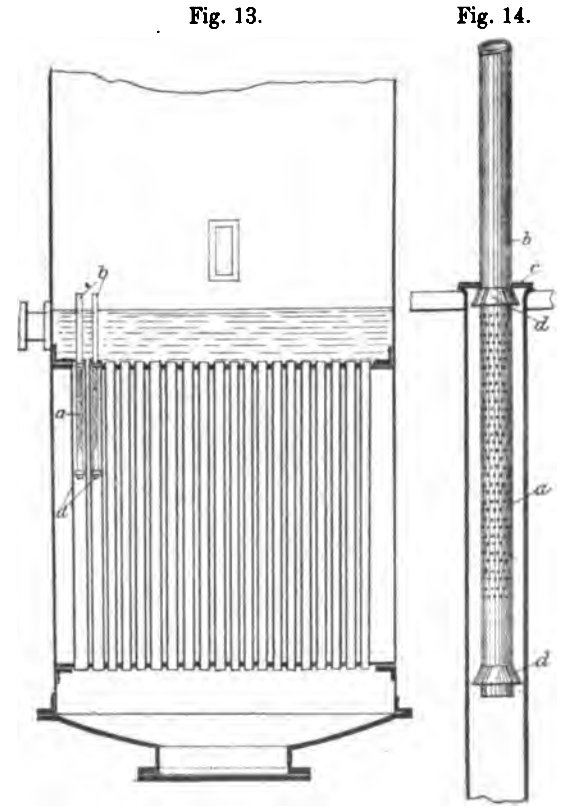


Fig. 13. Fig. 14.

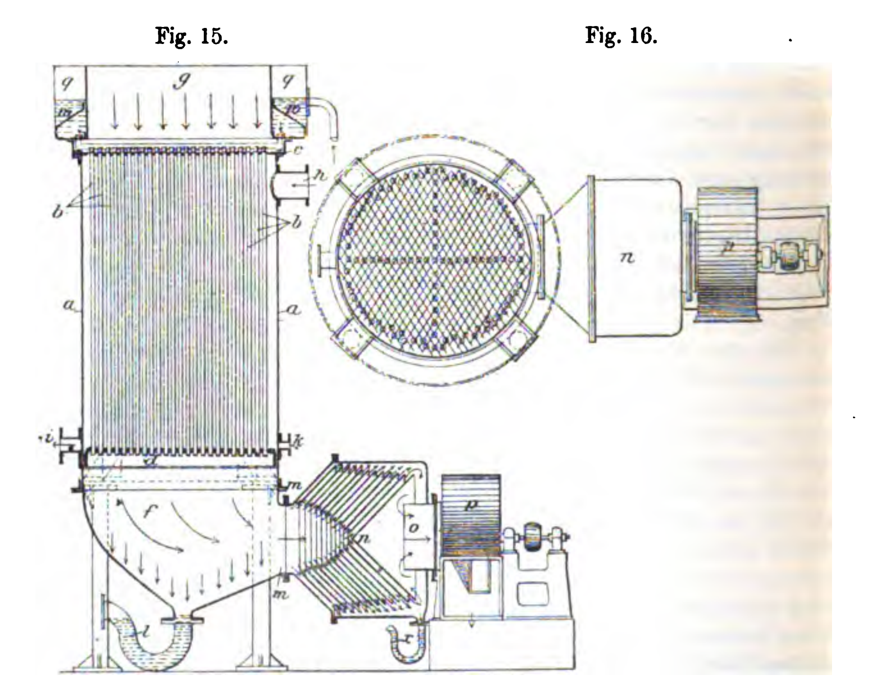


Das Einsatzrohr für stehende Siederohre für Verdampfapparate von B. Althoff (D.R.P. Nr. 129038) besitzt einen unteren gelochten Theil *a* (Fig. 13 u. 14) und einen oberen ungelochten Theil *b*. Ein Quersteg *c* oder dgl. legt sich auf den oberen Rand des Siederohres auf und verhindert ein Herabrutschen des Einsatzrohres in das Siederohr. An geeigneter Stelle ist das Ein-

satzrohr mit Saftvertheilungsglocken *d* versehen. Das Rohrstück *b* ist so lang ausgebildet, dass es über der Oberfläche des Saftes ausmündet. Durch die Anordnung der Saftvertheilungsglocken *d* wird der Saft in den Sioderöhren niederrieseln, was in den Siederöhren eine Rieselverdampfung zur Folge hat. Der bei der Verdampfung entwickelte Brüden tritt durch die Löcher in den unteren Theil *a* des Einsatzrohres ein und kann durch den oberen Theil *b* des Rohres ungehindert durch die über den Siederöhren befindliche Saftschicht in den oberen Raum des Verdampfapparates entweichen.

Die Rieselverdampfvorrichtung von J. Schwager (D. R. P. Nr. 134 119) besteht aus dem Mantel *a* (Fig. 15 u. 16) mit Rohren *b*, welche in die beiden Rohrböden *c* und *d* dichtschliessend eingefügt sind. Die Rohre *b* verbinden den Rumpf *f* mit dem offenen

Fig. 15. Fig. 16.



Raum *g* oberhalb des Rohrbodens *c*. Der Mantel *a* wird von dem Dampfeintrittsstutzen *h* einerseits und dem Luftaustrittsstutzen *i* andererseits durchbrochen; für den Fall, dass dabei Abdampf unter Theilvacuum benutzt wird und an den Luftstutzen *i* eine Trockenluftpumpe anschliesst, ist der Stutzen *k* zum Abfluss des Condensates vorgesehen. — Um nun den Luftstrom, welcher, in gleicher Richtung verlaufend wie die an den inneren Wandungen der Rohre *b* herabrieselnde Flüssigkeit, die Vertheilung der letzteren über die Wandungen unterstützt, gleichzeitig in

sämmtliche Rohre eintreten zu lassen, ist an dem unteren Ende an den Rumpf *f* ein Abscheider *n* und hinter diesem ein Gebläse *p* angeschlossen, welches gleichzeitig Luft und Rieselflüssigkeit durch die Rohre *b* ansaugt. Die bei gleichen Rohrquerschnitten jedem der Rohre in reichen Mengen zugeführte Luft wird in jedem derselben gleichmässig erwärmt und ausgedehnt, so dass ihr Seitendruck auf die rieselnde Flüssigkeit in jedem Querschnitt radial der gleiche ist und daher auch eine gleichmässige Vertheilung der Flüssigkeit über die ganze Fläche bewirkt. Der Rumpf *f* ist an seinem unteren Ende mit Abflussrohr *l* und der Abscheider *n* mit Abflussrohr *x* von solcher Form versehen, dass die Flüssigkeit einen Abschluss gegen die Wirkung des Gebläses *p* gewährt und Luft nur durch die Rohre *b* angesaugt werden kann. — Ein Theil der Rieselflüssigkeit trennt sich in dem Rumpf *f* von der Gebläseluft und fliesst bei *l* ab; ein beträchtlicher Theil der Flüssigkeit würde aber mit dem Luftstrom durch das Gebläse verloren gehen; zur Verhütung dieses Verlustes dient der Abscheider *n*, welcher mittels Stutzen *m* einerseits an den Rumpf *f*, vermittels des Stutzens *o* andererseits an das Gebläse *p* angeschlossen ist. Die in dem Abscheider befindlichen Kegelflächen halten die Flüssigkeit zurück, so dass diese durch das Rohr *x* zur weiteren Verwendung abgeleitet wird. Um den gleichzeitigen und gleichmässigen Eintritt der Luft in die Rohre *b* zu sichern, so dass die Luft mit der Rieselflüssigkeit zusammen der Wirkung des Gebläses folgen kann, während die Rieselflüssigkeit selbst den Rohren so zugeführt wird, dass sie den Eintritt der Luft an den Rohrmündungen nicht hindert, wird oberhalb der Rohrmündungen ein ringförmiger Aufsatz angeordnet, dessen Ringöffnung *g* von solchem Durchmesser gewählt ist, dass sämmtliche Rohrmündungen innerhalb dieser Oeffnung *g* liegen. Der eigentliche Ringraum *q* dient als Sammelrinne für die den Rohren zugeführte Flüssigkeit. — Für schäumende Flüssigkeiten wird die äussere Rinne *q* entsprechend überhöht und mit einem Siebe *w* ausgestattet, welches den Schaum oberhalb zurückhält und nach unten nur klare Flüssigkeit in die Rinnen *r* abziehen lässt. Dasselbe gilt für den Fall von Unreinigkeiten und festen Fällungsproducten, welche oberhalb des Siebes *w* zurückgehalten werden.

Verfahren zum Verkochen von Zuckersäften unter Anwendung eingeblasenen Dampfes als Bewegungsmittel von C. Pieper (D. R. P. Nr. 129005) ist dadurch gekennzeichnet, dass der in die Zuckermasse während ihres Verkochens einzuführende Dampf vorher auf niederen Druck reducirt und in diesem Zustande aus einem weiten Zuleitungsrohr mit geringer Geschwindigkeit in ein oder mehrere Circulationsrohre eingeführt wird, deren unteres offenes Ende bis in die Nähe des Bodens des Vacuumkörpers in die Flüssigkeit eintaucht, während ihr oberes offenes Ende den höchsten Flüssigkeitsspiegel erreicht oder überragt, wobei durch die Auftriebskraft des in dem Circulationsrohr (oder den Rohren) in Form von grossen Blasen aufsteigenden Dampfes die von dem genannten Rohre jeweilig

umschlossene Flüssigkeit am oberen Rohrende ausgeworfen und demzufolge durch das untere Rohrende ein Nachströmen neuer Flüssigkeitstheile bewirkt wird, so dass eine continuirliche, starke Bewegung des ganzen Inhaltes des Vacuumkörpers durch das Circulationsrohr (oder die Rohre) vom Boden bis zum jeweiligen Flüssigkeitsspiegel zu Stande kommt. — Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 129 006) wird statt Dampf Luft eingelassen.

Zur Erzeugung eines Flüssigkeitsumlaufes ist nach Angabe der Bromberger Maschinenbauanstalt (D. R. P. Nr. 133 620) auf den oberen Rohrboden eines mit senkrecht angeordneten Heizrohren versehenen Saft-Anwärme-Apparates eine cylindrische Zarge z (Fig. 17 u. 18) aufgesetzt, welche auch beim höchsten Stande des Saftes noch über denselben hinausragt. Innerhalb dieser Zarge kreisen zwei Flügelpaare $f^1 f^2$, welche mittels der Kegelräderpaare $r^1 r^2$ so in Drehung versetzt werden, dass das obere Flügelpaar sich im entgegengesetzten Sinne dreht, wie das untere. Es wird dies dadurch bewirkt, dass durch die hohle Spindel s^2, auf welcher das Flügelpaar f^2 fest angeordnet ist, eine Spindel s^1 hindurch geht, welche an ihrem unteren Ende das Flügelpaar f^1 trägt. Die Flügel sind schräg stehend angeordnet, wobei die Drehrichtung so gewählt ist, dass ein Heben der Flüssigkeit stattfinden muss. Wäre nämlich nur ein Flügelpaar, beispielsweise das untere f^1, vorgesehen, so würde nur ganz im Anfange bei Beginn der Drehung die Flüssigkeit etwas gehoben werden, bald würde dieselbe jedoch an der Drehung des Flügels theilnehmen, ohne weiter in die Höhe zu steigen. Dadurch jedoch, dass sich das obere Flügelpaar f^2 in entgegengesetzter Richtung wie das Flügelpaar f^1 dreht, ist es bestrebt, die Flüssigkeit auch in dieser Richtung in Drehung zu versetzen und so die durch das untere Flügelpaar hervorgerufene Drehbewegung aufzuheben. Der Saft erhält somit in radialer Richtung keine Bewegung und steigt nur senkrecht in die Höhe, indem er über den oberen Rand der Zarge z überfliesst und durch die am Umfange des Apparates befindlichen Heizrohre nach unten zurückkehrt, so dass ein fortwährender lebhafter Flüssigkeitsumlauf vorhanden ist.

Fig. 17.

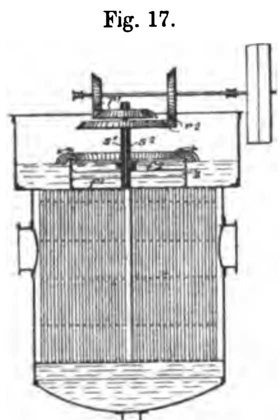
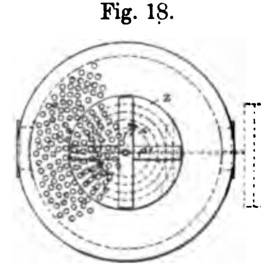


Fig. 18.



Zur Erzielung eines lebhaften Umlaufs in Verdampf- oder Verkochapparaten wird nach M. Tiede (D. R. P. Nr. 126 615) der mittlere Flüssigkeitstheil in dünneren Schichten der

Wirkung des Heizmittels ausgesetzt und daher rascher erhitzt als der äussere, so dass ersterer schnell nach oben steigt und die Flüssigkeit vom Boden und Umfang nachsaugt.

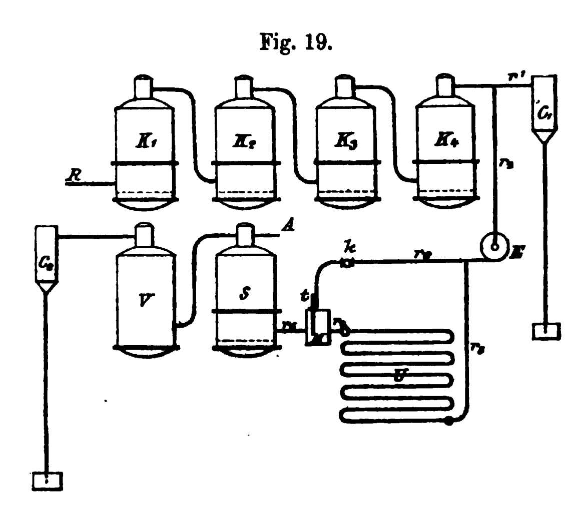
Apparatcombination zum vollständigen Auskrystallisiren von Zuckerlösungen o. dgl. in einem Arbeitsgange von A. Gräntzdörffer (D. R. P. Nr. 127493) ist gekennzeichnet durch einen die Krystallisation im Krystallisationsraum erregenden doppelwandigen Kühlconus, ein oder mehrere, die gebildeten Krystalle zurückhaltende ringförmige Siebe und der Siebzahl entsprechende, durch diese abgetrennte Abzugsräume für die in Nebenapparaten einzudickende und unten in den Krystallisationsraum wieder einzuziehende Mutterlauge.

Die Anwendung von Dampfstrahlapparaten für die Wiederverwendung der Brüdendämpfe empfiehlt H. Claassen (Z. Zucker. 1902, 781). Darnach ist der wesentlichste Punkt in der Wirksamkeit der Dampfstrahlapparate der, dass in ihnen keine Wärme verloren geht, obwohl der directe Kesseldampf eine sehr erhebliche Arbeit leisten muss. Der Kesseldampf gibt zwar der geleisteten Arbeit entsprechend Wärme ab, z. B. zur Compression von 1 k Brüdendampf von 0,7 Atm. absolut auf 1,5 Atm. absolut ungefähr 42 w; aber ebensoviel Wärme nimmt der Brüdendampf bei der Compression auf, so dass thatsächlich das Dampfgemisch hinter dem Strahlapparat denselben Wärmegehalt hat, wie die Dämpfe vor dem Strahlapparat in den entsprechenden Mengenverhältnissen getrennt enthalten. Wenn z. B. 1 k Kesseldampf von 6 Atm. Ueberdruck, dessen Gesammtwärme in 1 k 656,9 w ist, nöthig ist, um 0,5 k Brüdendampf von 0,3 Atm. Luftleere, dessen Gesammtwärme in 1 k 634,1 w ist, zu Dampf von 0,5 Atm. Ueberdruck zu comprimiren, so werden als Mischdampf hinter dem Strahlapparat 1,5 k erhalten, welche in 1 k 649,6 w enthalten. Da 1 k gesättigter Dampf von 0,5 Atm. Ueberdruck nur 640,5 w enthält, so ist der Mischdampf sogar noch schwach überhitzt, wenn die Dämpfe vor dem Strahlapparat trocken waren. Thatsächlich sind sie aber stets nass, so dass die überschüssige Wärme dazu dient, einen Theil des Wassers in den Dämpfen zu verdampfen.

Ueberhitzen von Brüdendämpfen. Nach H. Keferstein (D. R. P. Nr. 133368) tritt bei der beispielsweise aus 4 Körpern $K_1 K_2 K_3 K_4$ bestehenden Verdampfanlage (Fig. 19 S. 324) der Maschinenrückdampf durch Rohr R in den Körper K_1 ein, worauf die Brüdendämpfe ihren Weg von K_1 nach K_2, von K_2 nach K_3 u. s. w. nehmen und schliesslich in den Condensator C_1 treten, in welchem sie verdichtet werden. Statt nun diese Dämpfe zu verdichten, werden sie nach dem vorliegenden Verfahren mittels eines Exhaustors E durch die Rohre $r_1 r_2$ abgesaugt und gelangen durch Rohr r_3 in den Brüdendampfüberhitzer U, welcher von den Gasen eines Feuerherdes, z. B. einer Dampfkesselanlage, besonders geheizt wird, um schliesslich überhitzt durch Rohr r_4 in das Mischgefäss M zu gelangen. Sollen die Brüdendämpfe nicht überhitzt werden, so treten sie bei geöffnetem Ventil k durch Rohr r_6 nach M. Auf diese Weise kann man die Temperatur des Dampfes im Gefäss M

entsprechend reguliren und ist zur Bestimmung derselben im Behälter *M* ein Thermometer *t* vorgesehen. Aus *M* gelangt der Dampf entweder in den folgenden Verdampfungskörper oder in den Saftdampfkörper *S*, oder in den Vacuum-Verdampfungsapparat *V*, welcher mit dem Condensator C_2 verbunden ist. Die Brüdendämpfe können überhitzt, direct, oder nicht überhitzt, aus *S* auch zum Anwärmen von Zuckersäften benutzt werden.

Fig. 19.



Anwärmung und Abdampfung der Zuckersäfte bei erhöhtem Preise der Kohlen[1] bespricht ausführlich J. Lexa (Z. Böhmen 26, 169). In Oesterreich sind liegende Verdampfkörper verbreitet[2]. In diesen soll nicht mehr Saft sich befinden, als nothwendig ist, damit bei vollem Kochen die oberste Reihe der Heizröhren mit Saft bedeckt ist. Wer dies ausser Acht lässt und so viel Saft einzieht, dass die obere Reihe der Röhren mit einer 10 bis 20 cm hohen Saftschicht bedeckt ist, der macht aus den Abdampfkörpern Saftreservoire, der Verdampfungsprocess wird dadurch verzögert, der Saft bleibt lange im Körper, wodurch namentlich in den ersten Körpern ein Zuckerverlust durch Zersetzung und in Folge dessen eine Färbung der Säfte eintritt. Bei liegenden Verdampfkörpern, namentlich wenn sie 4 bis 5 m lang sind, ist es nothwendig, für regelmässigen Saftwechsel Sorge zu tragen. Es genügt da nicht, den Saft an einem Ende des Körpers durch eine Oeffnung einzuziehen und am anderen Ende durch eine Oeffnung abzuziehen. — Die ausgeführten Berechnungen dürften 44 k Dampf wohl der niedrigste Dampfverbrauch für 100 k Rübenverarbeitung bei einem Fünfkörperapparat und bei kleinem Saftabzuge sein, welchen eine vorzüglich geleitete Arbeit bei Anwendung von Kalkmilch und Nacherwärmung auf den angeführten Grad in den einzelnen Stationen noch zulässt. Bei Verwendung von trockenem Kalk zum Saturations-

1) Vgl. F. Fischer: Die Brennstoffe Deutschlands und der übrigen Länder der Erde (Braunschweig 1901).

2) Vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, 15. Aufl., 2. Bd., Organisch, S. 268 (Leipzig 1902).

process, bei etwas niedrigerer Anwärmung vor der II. und III. Saturation, bei einer vielleicht noch sorgfältigeren Isolirung aller Dampf- und Saftleitungen, sowie aller Körper, welche der Saft passirt, könnte man den Saftverbrauch vielleicht auf eine noch niedrigere Ziffer herabdrücken, aber viel wird es nicht sein. Einen beträchtlicheren Einfluss könnte eine grosse tägliche Rübenverarbeitung ausüben, wobei namentlich der Verlust durch Wärmestrahlung und die zum Antrieb der Maschinen erforderliche Dampfmenge sich verringern würde. — Von den sog. Vorkochern hält Lexa recht wenig.

Brennstoffverbrauch in Zuckerfabriken. Nach J. Ernotte (Oesterr. Zucker. 1902, 37) verbrauchen die französischen Zuckerfabriken im Durchschnitt 15 k Kohlen auf 100 k Rüben; viele Fabriken gebrauchen 17 bis 20 k Kohlen. In Belgien kommen nur sehr wenig Fabriken mit 10 k Kohlen aus.

Ablagerungen in Retourdampfleitungen. J. Wolfmann (D. Zucker. 1902, 1068) untersuchte den Absatz in einer grossen Retourdampfleitung einer Melasseentzuckerungsanstalt:

Fette und Fettsäuren	28,35 Proc.
Calciumcarbonat	38,05
Strontiumcarbonat	0,43
Thonerde und Eisenoxyd	8,30
Calciumsulfat	3,20
Chlor	2,80
In Salzsäure unlöslich	7,00
Sonstige Substanzen, zum Theil organ. Natur	9,30

Die Leitung war auf etwa 2 m bis zu einer Höhe von $^4/_5$ des Durchmessers ganz mit der Substanz angefüllt, und zwar gerade an einer Stelle, wo eine wesentliche Verlangsamung der Dampfgeschwindigkeit eintrat. In der Fabrik wurde nirgends geschlossener (Retour-) Dampf zum Aufkochen der Flüssigkeiten benutzt, sondern directer Schnatterdampf. Aus der Untersuchung ist die grosse Menge von Fett und Fettsäuren bemerkenswerth, welche sich in genannter Ablagerung vorfindet. — Eine zweite Fabrik hatte Ablagerungen von folgender Zusammensetzung:

Fette und Fettsäuren	18,4 Proc.
Calciumcarbonat	25,8
Calciumsulfat	2,8
Strontiumcarbonat	25,6
Strontianhydrat	4,7
Alkalien	3,6
Chlor	3,2
Oxyde der Thonerde und des Eisens	4,0
Andere, hauptsächlich organische Substanzen	8,2

In der Fabrik dient zum Aufkochen der in Frage kommenden Flüssigkeiten hauptsächlich offener (Schnatter-) Retourdampf. Es ist ohne Weiteres klar, dass in die Retourdampfleitung von 2 Seiten (von den Maschinen und Kochgefässen aus) die Ablagerungen in die Leitung gekommen sein müssen. Die Einführung von Schnatterretourdampf in

die Kochgefässe ist wegen der Gefahr des Zurückheberns der Flüssigkeiten thunlichst zu vermeiden; diese Anordnung ist aber auch wegen der Möglichkeit stärkerer Verunreinigung der Säfte nicht zu empfehlen. Diese Uebelstände bestehen bei der Verwendung von directem Schnatterdampf in verringertem Maasse und sie sind leichter zu bekämpfen, namentlich durch Anwendung von Vorwärmern wegen der Kürze der Zeit, welche der Kochprocess in der Pfanne erfordert. — Für Laboratoriumszwecke ist das Condenswasser nicht sehr geeignet.

Verfahren zur Beobachtung des Koch- und Krystallisationsprocesses in Vacuumpfannen, Verdampfapparaten, Kochmaischen u. dgl. ohne Probeentnahme von P. Rassmus (D. R. P. Nr. 133 584) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Innenfläche des Schauglases zwecks Bildung einer dünnen Masseschicht an diesem mittels geeigneter Vorrichtung eine Platte genähert wird, die entweder selbst einen Reflector darstellt oder durchsichtig vor einem von aussen oder von innen zu beleuchtenden Reflectorspiegel liegt.

Zuckergewinnung. Verfahren zur Herstellung eines verkochfähigen Einziehsirups aus Zucker-Nachproduct von M. Lambert (D. R. P. Nr. 128 860) besteht darin, dass man Nachproduct aus Abläufen des ersten Productes, nachdem von der auskrystallisirten Masse die Mutterlaugen abgetropft sind, durch einen andauernden und stetigen Kreislauf von Zuckersäften aus der Saturation, welche nach jedem Durchgange durch die Krystallmasse durch Erhitzungsgefässe wieder erhitzt werden, wieder auflöst, um durch fortschreitende Sättigung der Lösung mit Zucker einen Sirup von für das Verkochen genügender Dichte (etwa 30° Bé. bei 15°) zu erhalten.

Herstellung von Rohzucker ohne Nachproducte. Nach S. Duffner (D. R. P. Nr. 129 685) wird zunächst wie gewöhnlich bis zur zweiten Saturation gearbeitet, wobei es zweckmässig ist, die hierfür bestimmten Gefässe mit Rührwerken zu versehen. Ist die zweite Saturation beendigt, so kann man gewünschtenfalls zu dem saturirten Safte 1,5 bis 2,5 k Chlorbaryum (in Lösung von etwa 50° Brix) auf 50 k Rüben zusetzen; der Saft wird bis auf etwa 93° angewärmt und dann wie gewöhnlich behandelt. Durch diesen Zusatz von Chlorbaryum werden viel Nichtzuckerstoffe ausgeschieden und die Säfte bedeutend heller, da mit den ausgeschiedenen Stoffen noch eine Menge Farbstoffe entfernt werden. Nach der Filtration sind die so gewonnenen Säfte blank und feurig, hinterlassen während des Eindickens keine grossen Schlammabsonderungen in den Koch- und bez. Verdampfapparaten und kochen daher besser und mit grösserer Leichtigkeit. — Nachdem der Saft wie gewöhnlich eingedickt und auf Füllmasse bis zu etwa 8 Proc. Wassergehalt verkocht ist, wird dieselbe abgelassen. Die Ausbeute aus der Füllmasse wird dadurch geringer, aber der erhaltene Rohzucker wird besser. Da der Ablauf von Füllmasse I einen höheren Quotienten besitzt, so krystallisirt er lebhafter; doch werden die ersten Sude der Füllmasse II etwas stramm eingekocht, um möglichst viel und feinkörnigen

Zucker II zu gewinnen. — Falls von dem vorjährigen Betriebsjahre noch drittes Product vorhanden ist, ist dies nicht nöthig. — Der weitere Verlauf des Verfahrens besteht darin, dass man Zucker III in den Apparat, worin Füllmasse II gekocht wird, einzieht und, wenn der Inhalt etwa 41° Bé. erreicht hat, auf Korn bis zu 10 Proc. Wassergehalt weiter kocht, ablässt, in Sudmaischen rührt, schleudert, mit Ablauf von Füllmasse I deckt, welche etwa 33° Bé. haben muss, und den Decksirup in die Füllmasse II zurücklaufen lässt. Zu diesem Zweck empfiehlt es sich, dass vor den Centrifugen zwei Rinnen liegen, eine für den Ablauf von Füllmasse II nach dem dritten Product und eine für den Decksirup nach dem zweiten Product. Dieser gewonnene Zucker hat einen Quotienten von 96 bis 98. Derselbe wird nach der zweiten Saturation befördert, jedoch vor dem Zusatz von Kalk hinzugegeben. Da der gewöhnliche Saft einen Quotienten von etwa 91 bis 92 hat, so wird derselbe durch den Zuckerzusatz aufgebessert. — Der Kalk sowie der Chlorbaryumzusatz reinigen Saft wie Einwurf. Die Säfte werden durch den Zusatz von Zucker II concentrirter und es gleicht sich dadurch der Dampfverbrauch, da Füllmasse II auf Korn gekocht wird, wieder aus. Zucker und Füllmasse III werden also fortwährend in Füllmasse II übergekocht. Zucker II geht regelmässig zur zweiten Saturation, und es wird daher nur Rohzucker als erstes Product gewonnen.

Verfahren zur Krystallisation in Bewegung von Lösungen, insbesondere von Abläufen der Zuckerfabrikation, von O. Limpricht (D. R. P. Nr. 129 376) ist dadurch gekennzeichnet, dass man die zu krystallisirende Masse mittels einer Pumpe aus einem Behälter absaugt und über Vertheilungsbleche in denselben Behälter zurückbefördert, wodurch eine lebhafte Bewegung und ein Wachsen der gebildeten Krystalle in der Masse hervorgerufen wird.

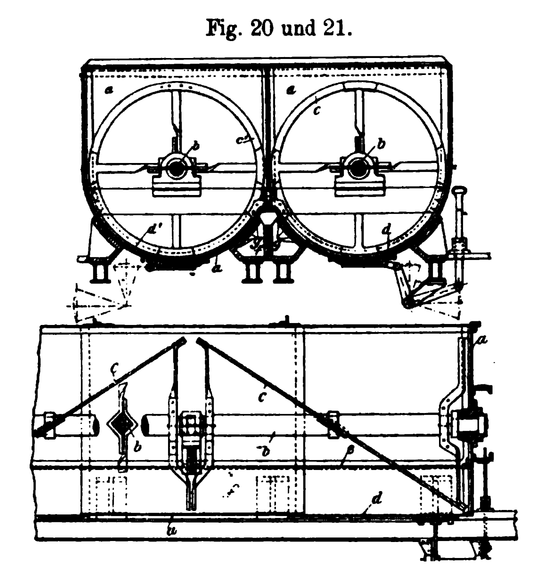
Die Trennung des Zuckers von der Melasse geschieht nach G. Desaulles (D. R. P. Nr. 129 404) unter Vacuum.

Abscheidung der Krystalle von der Mutterlauge. Nach K. Bergren (D. R. P. Nr. 127 722) wird in Ergänzung des Pat. 110 329 die Abtrennung der für den Kreislauf in dem Rührapparat bestimmten Mutterlauge durch eine rotirende, centrifugenartig wirkende Siebvorrichtung ausgeführt.

Zuckermaischvorrichtung. Nach L. Fuchs (D. R. P. Nr. 134 194) bildet an einem Behälter *a* (Fig. 20 u. 21 S. 328), welcher mit zwei Rührwerken *c* und c^1 versehen ist, welche auf zu einander parallelen horizontalen Achsen *b* sitzen, der Boden, indem er sich der Form der Rührwerke anpasst, zwei cylindrische Mulden *d* und d^1, welche bei *e* durch eine schmale horizontale Fläche mit einander verbunden sind. Die beiden Rührwerke *c* und c^1 werden nach entgegengesetzten Richtungen in Drehung versetzt und treiben mit ihren jeweilig oben befindlichen Theilen die Masse gegen die Mitte oder von der Mitte gegen die Seiten des Behälters. Unterhalb des Mitteltheiles *e* ist ein hohler Tragkörper *f* angeordnet, welcher für die Circulation von Kühlwasser verwendet werden

kann. Dieser prismatische Tragkörper kann aber auch als Nutschkasten dienen, wenn man in den unteren Wänden des Behälters bei *g* Oeffnungen anordnet, durch welche die Mutterlauge aus dem Behälter *a* abfliessen bez. abgesaugt werden kann. In diesem Falle ist es möglich, den Apparat zum Nachkrystallisiren der Masse zu benutzen, indem man einen Sirup besserer Qualität in heissem, eingedicktem Zustande in den Maischapparat bringt, die Masse der Nachkrystallisation überlässt und nach erfolgter Abkühlung der Masse und eingetretener Herabminderung des Zuckergehalts des Sirups diesen absaugt.

Fig. 20 und 21.



Verfahren der Auskrystallisation auf Korn gekochter Nachproductfüllmassen in Bewegung unter Abkühlung von H. Claassen (D. R. P. Nr. 134 915) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Regelung der Uebersättigung des Muttersirups durch einen Wasserzusatz erfolgt, der in solchem Verhältnisse zugetheilt wird, dass der Quotient der Uebersättigung zwischen 1,25 und 1,02 erhalten bleibt. Es wird die Uebersättigung so geregelt, dass dieser Quotient von 1,25 nie überschritten wird, und es beginnt sofort der Wasserzusatz, ehe der Uebersättigungsquotient von 1,25 erreicht werden würde. Es soll ferner mit der weiteren Auskrystallisation die Uebersättigung so geregelt werden, dass entsprechend der Reinheit des Muttersirups, welche durch Zuckerabgabe an die vorhandenen Krystalle durch die Auskrystallisation immer mehr fällt, der Uebersättigungsgrad eingestellt wird, und zwar der Wassergehalt entsprechend der fallenden Reinheit des Muttersirups steigt und der Uebersättigungsquotient herabsinkt. Als Uebersättigungsquotient wird diejenige Zahl angesehen, welche erhalten wird, wenn man die in 1 Th. Wasser im Muttersirup gelöste Zuckermenge dividirt durch diejenige Zuckermenge, welche bei gleicher Temperatur in dem gesättigten Sirup in 1 Th. Wasser enthalten ist. — Zur Berechnung und zur Bestimmung der Uebersättigungsquotienten und zur Controle der Krystallisationsarbeit dienen noch folgende anzustellende Ermittelungen: 1. der Wassergehalt des Muttersirups, 2. der Zuckergehalt des Muttersirups, 3. die Reinheit des Muttersirups, 4. die Temperatur. — Wenn bei den

Untersuchungen sich ein höherer Zuckergehalt ergibt, als unter Berücksichtigung der drei Factoren für eine gesättigte Lösung vorhanden sein soll, dann ist der Muttersirup übersättigt. Wenn also beispielsweise der Zuckergehalt in concentrirter Lösung des Sirups nach der Sättigungstabelle für unreine Sirupe auf 1 Th. Wasser 5 Th. Zucker beträgt, in dem untersuchten Sirup dagegen 6 Th. Zucker auf 1 Th. Wasser, dann ergibt sich durch Division $\frac{6}{5} = 1,20$, und diese Zahl stellt den Uebersättigungsquotienten dar. Durch eine Wasserzugabe zu einem solchen Muttersirup kann man den Uebersättigungsquotienten auf das gewünschte Maass herabdrücken. Bei der Berechnung der Wassermenge muss man aber auch das Gesammtquantum des Muttersirups der Füllmasse berücksichtigen. Diese Menge nimmt mit der Auskrystallisation bei Abkühlung durch den aus dem Muttersirup sich ausscheidenden Zucker ab, also der Wassergehalt zu. Diese Menge kann man sich durch die bekannte Ausbeuteformel berechnen. Behufs Beibehaltung des gleichen Uebersättigungsquotienten müsste die Menge des jeweiligen Wasserzusatzes entsprechend dem Temperaturabfalle verringert werden, wenn nicht der Sättigungsquotient mit der fallenden Temperatur ein anderer und zwar geringerer würde. — Der Sättigungszustand unreiner Sirupe ändert sich nämlich in ganz anderer Weise, als bei den reinen Sirupen. Dabei hat auf den Sättigungszustand nicht nur die Temperatur, sondern auch die Beschaffenheit und vor allen Dingen die Menge des Nichtzuckers einen grossen Einfluss. In unreinen Muttersirupen von unter 75 Reinheit ist die Löslichkeit des Zuckers stets grösser als in reiner Zuckerlösung, und sie wächst mit der Menge des Nichtzuckers. Der Einfluss einer gleichen Menge Nichtzucker auf die Löslichkeit des Zuckers ist aber ferner auch um so grösser, je höher die Temperatur ist. — So sind z. B. in einem gesättigten Sirup von ungefähr 60 Reinheit auf 1 Th. Wasser bei 80° 5,8 Th. Zucker gelöst, also 1,6 mal so viel, als in reiner gesättigter Zuckerlösung bei derselben Temperatur, während derselbe Sirup bei 50° gesättigt ist, wenn er auf 1 Th. Wasser 3,4 Th. Zucker oder nur 1,3 mal so viel Zucker, als in bei 50° gesättigter Zuckerlösung gelöst ist, enthält. Die nachstehende Tabelle veranschaulicht die Sättigungsquotienten für Sirupe von ungefähr 60 Reinheit.

Temperatur	Auf 1 Th. Wasser sind gelöst Th. Zucker		Sättigungsquotient des Sirups
°	in dem gesättigten Sirup	in reiner gesättigter Lösung	
80	5,8	3,6	1,6
70	4,8	3,2	1,5
60	4,1	2,9	1,4
50	3,4	2,6	1,3
35	2,8	2,3	1,2
20	2,3	2,0	1,15

Da, wie gesagt, die Lösungsfähigkeit des Sirups auch von seiner Reinheit abhängt, wird auch der Wasserzusatz je nach der Reinheit verschieden sein, weil die Lösungsfähigkeit des Sirups um so geringer ist, je reiner dieser ist, und dadurch der Sättigungsquotient verschieden wird. — Er ist bei reineren Sirupen niedriger als bei unreinen Sirupen. Bei Sirupen von ungefähr 75 Reinheit ist der Sättigungsquotient = 1, d. h. die Löslichkeitsverhältnisse sind ungefähr dieselben wie bei reinen Zuckerlösungen. Die Löslichkeitsverhältnisse nähern sich unterhalb 75 Reinheit annähernd proportional der fallenden Reinheit den Löslichkeitsverhältnissen der vorstehenden Tabelle für mehr melasseähnliche Sirupe. — Zur Bestimmung des Wasserzusatzes kommen zur Berücksichtigung: 1. dass der Wassergehalt des Muttersirups in Folge der Auskrystallisation des Zuckers procentisch zunimmt, und zwar zu Anfang stärker als später, weil die reineren Muttersirupe eben schneller krystallisiren, 2. dass mit der sinkenden Temperatur die Löslichkeit des Zuckers abnimmt (siehe Sättigungsquotient), 3. dass diese Abnahme bei unreinen Sirupen in stärkerem Maasse erfolgt als bei reinen oder reineren Lösungen, welches Maass durch die Sättigungsquotienten ausgedrückt wird, 4. dass bei möglichst gleichmässigem Sinken der Temperatur eine ganz bestimmte Gesetzmässigkeit in der Menge des zuzusetzenden Wassers für jeden Sirup bestimmt werden kann, wenn die Reinheit und der Wassergehalt des Muttersirups in der ausgefüllten Masse bekannt ist. — Bei der Krystallisation nach dem vorliegenden Verfahren regelt man daher den Wassergehalt des Muttersirups so, dass entsprechend der Reinheit des Sirups und der fallenden Temperatur der Uebersättigungsquotient zwischen 1,25 bis 1,02 bleibt. Zweckmässig kann man diesen dabei mit der fortschreitenden Auskrystallisation und der Abkühlung fallen lassen. Aus diesen Punkten ergibt es sich, dass beim Abkochen einer auf beliebige Weise auf Korn gekochten Nachproductfüllmasse der Uebersättigungsquotient des Muttersirups für die Krystallisation in Bewegung gewöhnlich schon zu hoch ist. Man muss daher zu der Füllmasse entweder in dem Vacuum oder beim Ausfüllen in den Krystallisator bereits einen Wasserzusatz vornehmen, um den Uebersättigungsquotienten auf 1,25 zu bringen, im Gegensatze zur Beschreibung des Pat. 117 531, wo hervorgehoben ist, dass der Wasserzusatz zu diesem Zeitpunkte nicht eintreten soll. Man wird nun entsprechend der fallenden Temperatur mit dem weiteren Wasserzusatz sofort fortfahren. — Es ist selbstverständlich, dass man für jeden einzelnen Grad der Abkühlung den Uebersättigungsquotienten nicht besonders bestimmen muss, sondern man hat nur denselben für einige Temperaturen zu berechnen, woraus man die Zwischenpunkte feststellen kann. Da die Auskrystallisation bei Verwendung des vorliegenden Verfahrens in gesetzmässiger Weise vor sich geht, so kann man auch, ohne für jeden Fall besondere Berechnungen zu machen, den Wasserzusatz für bestimmte Absätze in der fallenden Temperatur angeben. — Beginnt man aber mit dem Wasserzusatz erst spät, z. B. bei der eintretenden Viscosität, so sind die Einflüsse der zu

starken Ueberconcentration bereits eingetreten und nicht mehr durch vermehrten Wasserzusatz gut zu machen, da ein Lösen des Feinkorns nur durch eine starke Untersättigung des Muttersirups, wobei die gewinnbaren Krystalle auch angegriffen würden, möglich wäre. Die besprochenen Fehler würden aber auch dadurch nicht mehr aufzuheben sein. — An einem Beispiel soll gezeigt werden, wie die Wassermenge zu berechnen ist, um auf den für die Krystallisation erforderlichen Uebersättigungsquotienten zu kommen. Die Füllmasse von 75 Reinheit wird mit 90° und einer Reinheit des Muttersirups von 68 und dessen Wassergehalt von 8,5 Proc. ausgefüllt. Das Quantum des Sirups beträgt dann auf 1 cbm Füllmasse ungefähr 8 hl. Bei dieser Temperatur und dieser Reinheit ist der Sättigungsquotient etwa 1,3 und sind bei gesättigter Lösung auf 1 Th. Wasser etwa 5,4 Th. Zucker in Lösung. Man findet aber bei der Untersuchung auf 1 Th. Wasser 7,32 Th. Zucker. Der Uebersättigungsquotient ist dann $\frac{7,32}{5,4} = 1,35$, also zu hoch. Man muss daher so viel Wasser zusetzen, dass der Uebersättigungsquotient auf unter 1,25 heruntergeht. Dem Uebersättigungsquotienten von 1,25 entspricht eine Zuckermenge von 6,7 auf 1 Th. Wasser. Man muss daher anstatt 1 Th. Wasser 7,32 : 6,7, also mindestens 1,1 Th. Wasser haben, oder man muss 0,1 Th. Wasser zusetzen. Da man in 8 hl Sirup 100 k Wasser hat, so muss man mindestens 100 . 0,1 = 10 k Wasser auf 1 cbm Füllmasse zusetzen. — An einem weiteren Beispiel ist eine Ausführung des Verfahrens gezeigt, bei der die Wassermenge für einen bestimmten Temperaturabfall gleichbleibend zugegeben wird und bei der der Uebersättigungsgrad entsprechend der fallenden Temperatur und der fallenden Reinheit des Muttersirups fortlaufend fällt. Eine Füllmasse von 75 Reinheit ist bei 90° auf 6,8 Proc. Wassergehalt der Füllmasse abgekocht worden. Der Muttersirup hat nach der Untersuchung eine Reinheit von 68 und einen Wassergehalt von 8,5 Proc. Der Uebersättigungsquotient desselben wäre daher 1,35. Man will jedoch mit einem Uebersättigungsquotienten von z. B. 1,15 die Krystallisation beginnen. Der Muttersirup muss dann 10 Proc. Wasser enthalten, und wird man daher für 1 cbm Füllmasse 17,5 *l* Wasser, am besten im Vacuum, zuzuführen haben. — Nach dem Ausfüllen in den Krystallisator wird die mit Wasser bereits versetzte Füllmasse eine Temperatur von ungefähr 88° haben. Unter Zusatz von Wasser wird die Füllmasse nunmehr abgekühlt. Die Temperatur lässt man etwa folgendermaassen sinken:

nach 24 Stunden auf ungefähr 80°,
„ 48 „ „ „ 70°,
„ 72 „ „ „ 58°,
„ 96 „ „ „ 45°.

Die Auskrystallisation ist dann annähernd beendet. — Auf Grund der angegebenen Angaben ist die Menge des zuzusetzenden Wassers berechnet worden. Der Wasserzusatz würde nach folgender Tabelle zu erfolgen haben:

Für 1 cbm Füllmasse:

Temperatur °	Wasserzusatz in l	Temperatur °	Wasserzusatz in l
84	3,5	64	3,5
80	3,5	60	3,5
76	3,5	55	3,5
72	3,5	50	3,5
68	3,5	45	3,5

Sa. 35,0 l.

Der Muttersirup wird dann einen Uebersättigungsquotienten von 1,06 besitzen. Die Masse ist am Ende des vierten Tages bis auf Melassereinheit entzuckert und die von feinen Kryställchen technisch freie Melasse lässt sich gut abschleudern. Die Menge des Wasserzusatzes verändert sich, wie oben angeführt, mit der Reinheit der Füllmasse und mit dem Wassergehalt des Muttersirups. Unter Berücksichtigung der in dem vorhergehenden Beispiel angegebenen sonstigen Verhältnisse sind in nachstehender Tabelle Verhältnisse angegeben, welche diese Veränderung der Menge des Wasserzusatzes veranschaulichen.

Wassergehalt des Muttersirups beim Ausfüllen in Proc.	Wasserzusatz in Liter für 1 cbm Füllmasse und je 4° Abkühlung bei einer Reinheit der Füllmasse von		
	70	75	80
8	7,5	6,0	4,3
$8^1/_2$	6,5	5,3	3,5
9	5,5	4,5	3,0
10	4,0	3,5	2,0

Verfahren zur leichten Trennung von Zucker und Sirup bez. Melasse aus Füllmassen von H. Claassen (D. R. P. Nr. 133 095) ist dadurch gekennzeichnet, dass in die in Bewegung befindliche Schleudertrommel gleichzeitig mit der Füllmasse gesättigte oder schwach untersättigte Zuckerlösung eingeführt wird, wobei diese angewärmt oder nicht angewärmt zur Anwendung kommen kann. Es besteht darin, dass in die in Bewegung befindliche Schleudertrommel gleichzeitig mit der Füllmasse etwas verdünnter, angewärmter oder nicht angewärmter Sirup (Melasse) in die Trommel eingeführt wird. Es wird als besonders das Verfahren kennzeichnend und als nothwendig verlangt, dass der Sirup bez. die Melasse mit der Füllmasse zugleich in die Schleuder gelangt. Die gewünschte Wirkung wird nicht erreicht, wenn der Sirup nach dem Einbringen der Füllmasse in die Schleuder in diese eingeführt wird, da dann die zähflüssige Masse sich an die Trommelwandung bereits angelegt hat und der Sirup bez. die Melasse nicht mehr im Stande ist,

die dicke, zähe Schicht zu durchdringen. Diese Wirkung des gleichzeitig mit der Füllmasse in die Centrifuge eingeführten Sirups (der Melasse) besteht darin, dass der Sirup (die Melasse) sofort den an den Krystallen haftenden zähen Sirup abwäscht und abführt und etwa vorhandenes Krystallmehl verhindert, mit dem Muttersirup zusammen eine zähe Haut zu bilden. Da dieser Vorgang sich fortlaufend beim Einfüllen wiederholt, wird bei seiner Beendigung der zähe Muttersirup bereits zum grossen Theile entfernt sein, und die schliessliche Ausschleuderung des diesen ersetzenden dünneren und leichtflüssigen Sirups bez. der Melasse nur kurze Zeit in Anspruch nehmen. — Die für das vorliegende Verfahren benutzte Flüssigkeit soll in ihrer Reinheit nicht höher sein, als der Muttersirup der Füllmasse selbst. Man wird daher hierfür denjenigen Ablauf nehmen, der bei einer früheren Schleuderung einer gleichen Füllmasse erhalten wurde. Dieser wird soweit verdünnt bez. angewärmt oder beides zusammen, dass er höchstens eine gesättigte, besser eine ungesättigte Lösung bildet. Diese Verdünnung wird geregelt nach der Beschaffenheit des Muttersirups, wie auch die Menge des Sirups (der Melasse) sich nach dieser Beschaffenheit richtet. — Ein Auflösen von Zucker der Füllmasse bei Anwendung des schwach untersättigten Sirups (der Melasse) ist ausgeschlossen. Dieser entfernt zunächst nur die äusseren Schichten des Muttersirups an den Krystallen und kommt mit diesen nicht in directe Berührung. Er verdünnt nunmehr die noch verbleibende Schicht von Muttersirup, welche in Folge dessen leichter abgeschleudert wird. Da der Muttersirup immer übersättigt ist, wird die Mischung von diesem und dem Waschsirup so concentrirt sein, dass sie nicht im Stande ist, die Krystalle anzugreifen. — Die angegebene Art der Sirup- bez. Melasseeinführung während des Einfüllens der Füllmasse in die Schleuder ist in ihrer Art und Wirkung ganz wesentlich verschieden von der bisher gekannten üblichen Sirupdecke. Bei diesem Verfahren wird stets Sirup zum Decken verwendet, dessen Reinheit höher ist als die des Muttersirups der Füllmasse, oder sogar Wasser. Sodann wird der Sirup erst nach dem Einfüllen der Füllmasse in die Trommel und nach Abschleudern des Muttersirups eingeführt. Es haben sich dann aber bei schlecht schleuderbaren Füllmassen die Zuckerkrystalle schon mit dem anhaftenden zähen Sirup als eine feste Masse auf das Sieb gelegt, und es hat sich die zähe Haut auf der Zuckerschicht gebildet. Der Decksirup kann dann diese so gebildete zähe Schicht nicht mehr durchdringen. Durch das Verfahren wird also direct ohne jede Vorbereitung der schlecht schleuderbaren Füllmasse, ohne Verringerung der Ausbeute und ohne Erhöhung der Reinheit des Ablaufes ein normaler lockerer Rohzucker bez. ein normales verkäufliches Nachproduct von hoher Reinheit erhalten.

Behandlung von Grünsirup. Nach P. Druelle (D. R. P. Nr. 129 758) wird der Grünsirup, welcher vom ersten Product aus der Centrifuge kommt, ohne in reichere und ärmere Theile (Fractionen) getheilt zu werden, und in gesättigtem Zustande bei der Temperatur,

mit welcher er aus der Centrifuge kommt, mittels einer Pumpe in Rühr- oder Maischapparate gebracht, welche ziemlich rasch rotiren, mit etwa 7 bis 8 Umdrehungen in der Minute. Die Temperatur des Sirups, welche ursprünglich etwa 70° betrug, fällt während der Behandlung im Maischapparat innerhalb 40 bis 50 Stunden auf 25 bis 30°. Im Allgemeinen ist dann die Uebersättigung genügend, um eine längere Fortsetzung des Rührens im Maischapparat überflüssig zu machen. Nach ausgeführten Analysen war der Alkalitätsgrad des Sirups in 48 Stunden von 9,4 auf 6,4 und der Reinheitsgrad von 77,7 auf 69,8 gesunken. — Es ist nicht erforderlich, weiter herabzugehen, um die weitere Bearbeitung gut von statten gehen zu lassen. Die kleinen Krystalle, welche schon von selbst in dem Grünsirup vorhanden sind, und diejenigen, welche sich durch die in Folge der Abkühlung eintretende Uebersättigung bilden, werden allein die Ausscheidung des Zuckers aus dem Sirup bewirken, ohne dass man Zucker selbst hinzufügt. Hierauf wird der gemaischte und abgekühlte Sirup mittels einer Pumpe aus dem Maischapparat entfernt und durch eine Filterpresse geleitet. Der Zucker setzt sich zwischen den Presstüchern ab, während der Saft abfliesst und in einem Behälter gesammelt wird, um nochmals eingekocht zu werden. — Zweckmässig steigert man den Druck in der Pumpe während des Einfliessens der Flüssigkeit in die Filterpresse nach und nach, entsprechend der Füllung der letzteren, so dass der Druck stets in dem Maasse sich steigert, wie der Zuckerkuchen anwächst. Auf diese Weise verhütet man, dass die Presstücher filzig werden oder am Filterrahmen ankleben. — Dieser Durchgang des nicht wieder gekochten Sirups, welcher gemaischt und abgekühlt wurde, durch die Filterpresse bewirkt die Zurückhaltung der kleinen zerstreuten Krystalle. Der so gewonnene Zucker hat eine Reinheit von 80 bis 90 Proc. Ist die Filterpresse angefüllt, so kann man nach zwei Methoden verfahren, indem man entweder den Kuchen in der Presse selbst mit filtrirtem Saft der zweiten Kohlensäure-Saturation löst und den erhaltenen Sirup in die erste Stufe des Verfahrens zurückführt, oder indem man die Presse öffnet und die Kuchen in ein Mischgefäss, welches filtrirten Saft enthält, gibt, wo die Concentration so geregelt wird, dass der Sirup zur Bearbeitung auf erstes Product geeignet ist. Der Sirup wird sodann mit Sulfit behandelt, filtrirt und mit ursprünglich erhaltenem Sirup vermischt. Der aus der Filterpresse ablaufende Saft wird eingekocht und in die Füllkasten gegeben. Durch ein zweites Behandeln im Maischapparat erhält man dann ein Product, welches durch eine Filterpresse oder eine Centrifuge geschickt wird, und welches dann einen Zucker liefert, welcher als solcher in den Handel kommen oder aber mit dem ersten Product zusammen verarbeitet werden kann. Ausserdem erhält man eine Melasse, welche so zuckerarm ist, dass sie direct zur Spirituserzeugung verwendet werden kann.

Die Filtration von Grünsirupen nach Marcs ist nach K. Andrlik (Z. Böhmen 26, 501) beachtenswerth. Der in Wasser unlösliche Antheil des abfiltrirten Schlammes enthielt Proc.:

	Minimum	Maximum
In HCl unlöslich	7,80	29,31
$(Fe, Al)_2O_3$	4,10	9,58
CaO	7,39	18,13
MgO	0,20	4,08
P_2O_5	0,36	2,42
SO_3	0,25	1,60
CO_2	0,33	1,58
$C_2H_2O_4$	10,76	26,10
Fett	4,21	18,45
Stickstoff	0,49	0,86
anderw. unbestimmb. organ. Substanzen und chem. geb. Wasser	24,46	42,93

Ununterbrochen arbeitende Schleuderapparate nach C. Friesleben (D. R. P. Nr. 127 096 u. 127 097). — Schleuder mit getrennter Auffangvorrichtung für die Abläufe nach Matheeuwissen (D. R. P. Nr. 131 905). — Um das Decken von Zuckerbroten in einer erheblich kürzeren Zeit und dabei in einer wesentlich gleichmässigeren Weise zu erzielen, erhalten nach A. Kaczorowski (D. R. P. Nr. 129 076) die Zuckerbrote in der Schleudertrommel, welche durch eine beliebige Heizvorrichtung erwärmt wird, bei der Drehung der Trommel gleichzeitig noch eine Drehung um ihre Längsachse.

Die Zerstörung von Zucker bei der Verarbeitung des Ablaufsirups bespricht H. Claassen (Z. Zucker. 1902, 104). Analysen ergaben, dass bei der Verarbeitung alkalischer und gesunder Sirupe, gleichviel nach welcher Methode sie ausgeführt wird, nur geringe Mengen zerstört werden und dass bei dem Verkochen der Sirupe auf Korn, wenn dieses nur etwa 1 Tag und die Krystallisatorarbeit 4 bis 5 Tage dauert, der Alkalitätsrückgang und wahrscheinlich auch der Zuckerverlust geringer ist als bei der üblichen Kastenarbeit.

Die Rückführung der Sirupe zur Saturation ist nach J. Wolfmann (D. Zucker. 1902, 466) nicht anzurathen.

Nachproductenarbeit. Th. Halpaus (D. Zucker. 1902, 654) verwirft die bisherige Arbeit in Kasten oder sog. Gruben, M. Schander (das. S. 741) ist anderer Ansicht.

Zuckerverluste im Raffineriebetrieb in russischen Fabriken bespricht Wasilieff (Z. Zucker. 1902, 864).

Melasse. Nitrite in Melassen. Nach K. Andrlik und V. Stanek (Z. Böhmen 26, 228) waren charakteristische Merkmale der untersuchten schäumenden Füllmassen: hohe Acidität, ein namhafterer Gehalt an Nitriten, beträchtliche Caramelisation, niedriger Reinheitsgrad, reichlicher Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen. Sie enthielten 0,03 bis 0,04 Proc. Nitrit-Stickstoff. Die Erscheinung des Nitritschäumens kann eintreten, wenn die verarbeitete Rübe angefault oder beim Lagern „verbrüht“ war oder der Saft der Wirksamkeit von Mikroben unterlag, ferner wenn eine grössere Menge von Nitraten in der Rübe vorhanden war und diese durch bakterielle Thätigkeit zu Nitriten reducirt wurden. Säfte aus zersetzten Rüben pflegen insbesondere reich an Invertzucker zu sein und ergeben

bei der Kalkscheidung einen Saft, der beim Verkochen sauer wird. Dadurch entwickelt sich bei Anwesenheit von Nitriten Stickstoffoxyd und es tritt ein Anschwellen oder Schäumen der Füllmasse ein. Böhmische normale und nichtschäumende Melassen enthielten weder Nitrite noch Nitrate in nennenswerther Menge; die nach der Methode von Pellet ermittelten Zahlen schwankten von 0,004 bis 0,010 Proc. Stickstoff in Form von Nitriten und 0,021 bis 0,056 Proc. Stickstoff in Form von Nitraten.

Zur Herstellung von Betain aus Melasse werden nach Stanek (Z. Böhmen 26, 287) gleiche Mengen Melasse oder Osmosewasser (auf 85° Bg. eingedickt) und conc. Schwefelsäure in einem geräumigen Gefässe vermischt. Wenn das stürmische Schäumen zu Ende, wird die locker gewordene Masse 3 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Darauf wird mit Wasser angerührt, Kalkhydrat bis zur alkalischen Reaction zugegeben und zur Trockne gebracht. Die gepulverte Masse wird mit 96proc. Alkohol ausgekocht. Die Lösung, in welche neben Betain auch geringe Mengen organischsaurer Kalksalze übergegangen sind, ist schwach gelb gefärbt. Durch wiederholtes Auskochen kann fast sämmtliches Betain in Lösung gebracht werden. Die Lösung wird sodann mit Spodium aufgekocht, filtrirt und der Alkohol abdestillirt. Nun wird entweder sofort unter guter Kühlung Chlorwasserstoff eingeleitet oder zuvor zur Sirupdicke eingekocht und die vom auskrystallisirten Betain abgegossene Mutterlauge nach Verdünnung mit der doppelten Menge Alkohol mit Chlorwasserstoff behandelt. Das gewonnene Betainchlorhydrat wird entweder aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Verfahren zur Herstellung von Trockenmelasse aus den Nebenproducten der Zuckerfabrikation (Melasse, Osmosewasser) oder anderen zuckerhaltigen oder siruphaltigen Flüssigkeiten für Zwecke der Spiritusbrennerei und Potaschefabrikation von J. Fischel (Oesterr. Pat. 1901 Nr. 6336) besteht in der Vermengung der Melasse, bez. der zuckerhaltigen Flüssigkeit mit Sägespänen oder Sägemehl als indifferentem, aufsaugendem Material und allmählichem Erhitzen des Mischgutes während des Arbeitsprocesses bis auf etwa 100°, wodurch ein, ohne jede Nachtrocknung zu einer festen Masse erstarrendes Product erhalten wird.

Osmoseapparat von L. Fuchs (D. R. P. Nr. 130 328 u. 130 821) ist gekennzeichnet durch die Anordnung von Rahmen, welche unten zwei Schlammsäcke bez. Vertheilungströge und oben zwei offene Behälter derart bilden, dass der viereckige, für die eigentliche Osmose wirksame aufrechtstehende Rahmentheil keine horizontalen Kanallöcher trägt, welche die Verwendung ungelochten rechteckigen Osmosepapiers unmöglich machen würden.

Verfahren zur Aufarbeitung des aus der Melasseentzuckerung gewonnenen Zuckerkalkes von C. Steffen (Oesterr. Pat. 1900 Nr. 6886) ist gekennzeichnet durch die Behandlung des, dem ersten oder zweiten Körper der Mehrkörper-Verdampfapparate entnommenen und u. U. mit unreinen Nachproducten oder Decksirupen

gemischten vorconcentrirten Dünnsaftes mit Zuckerkalk, worauf in bekannter Weise die Trennung des ausgeschiedenen Kalkhydrates von der Zuckerkalklösung erfolgt, zum Zwecke, einerseits das ausgeschiedene Kalkhydrat zur Scheidung der Rohsäfte zu verwenden und andererseits die vorconcentrirten Säfte durch die Einwirkung des in Lösung gegangenen Kalkes und die darauffolgende Saturation mit Kohlensäure oder schwefliger Säure zu reinigen. — Zur praktischen Durchführung des Verfahrens wird das nach dem bekannten Kalksaccharatverfahren [1]) aus Melasse erhaltene gut gereinigte Calciumsaccharat mit den aus dem ersten oder zweiten Körper einer Verdampfbatterie entnommenen Säften in einem Rührgefäss innig vermischt. Man verwendet hierbei auf eine je 100 Th. Rüben entsprechende Saftmenge etwa diejenige Menge Trisaccharat, welche bei der Entzuckerung der Melasse, auf die Rübeneinheit berechnet, entsteht. Nachdem das Trisaccharat mit den genannten Säften einige Minuten verrührt ist, wird in bekannter Weise mittels Filterpressen die Trennung des abgeschiedenen Kalkhydrates von der entstandenen Zuckerkalklösung vorgenommen und letztere mit Kohlensäure und zweckmässig nachher mit schwefliger Säure auf eine genügend tiefe Alkalität (etwa 0,002) saturirt, worauf die so saturirte Flüssigkeit, deren Temperatur zweckmässig auf 95 bis 100° gehalten wird, in geeigneten Filtrirvorrichtungen (Filterpressen, Wellblechfilter u. dgl.) vom entstandenen Niederschlage befreit und nun wiederum in den zweiten, bez. dritten Körper der Verdampfbatterie zurückgeführt wird, um hier bei den niedrigeren Temperaturen der Batterie der Verdampfung bis zur Dicksaftconcentration unterworfen zu werden. Das nach Verrührung des Calciumtrisaccharates mit den vorconcentrirten Säften ausgeschiedene Kalkhydrat wird in einer Maischvorrichtung (Maische, Schnecke, Schneckentrog) auf eine Kalkmilch von etwa 20 bis 30° Bé. mit Wasser oder Absüssen aufgemaischt und bildet in dieser Form das Scheidemittel für den Rohsaft der ersten und eventuell zweiten Saturation. Dieses Scheidemittel wird genau in derselben Weise verwendet, wie die Kalkmilch, welche aus gewöhnlichem Kalk erzeugt wird.

Reinigung von Strontianzuckermaische. Nach M. Schosstag (D. R. P. Nr. 128 791) wird die Gewinnung des in der Melasse enthaltenen Zuckers in den Strontian-Entzuckerungsanstalten dadurch bewirkt, dass die verdünnte Melasse mit Strontianhydrat in der Scheidung aufgekocht wird; das Verhältniss von Zucker zu Strontian wird wie 1 : 3 bis 3,5 gewählt. Beim Aufkochen scheidet sich der gesammte Zucker als unlösliches Bistrontiumsaccharat aus, welches auf Nutschen abgelassen und unter Anwendung von Luftleere von der braunen Nichtzuckerlauge getrennt wird. Da das Saccharat nach dem Abnutschen noch gelblich gefärbt ist, also noch braune Nichtzuckerlauge enthält, wird es mit heisser 10proc. Strontianlösung ausgedeckt, bis das Saccharat von

1) Vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, Bd. 2 (organischer Theil), S. 275 (Leipzig, O. Wigand).

gleichmässiger, rein weisser Farbe ist; dies ist nach drei- bis viermaligem Decken der Fall. Man kann jedoch auch zweckmässig an Stelle der ersten Decke die letzte gebrauchte Decklauge benutzen. Das Bistrontiumsaccharat, welches nur in der Siedehitze beständig ist, wird nun in Kasten gebracht, mit Wasser übergossen, im Kühlhause durch niedere Temperaturen zersetzt, das gebildete auskrystallisirte Strontianhydrat von der Zuckerlösung vermittels Centrifugen getrennt, so dass einerseits Strontianhydrat, betriebstechnisch „Schleudersalz" genannt, welches wieder theilweise zur Scheidung, theilweise zur Bereitung der Decklauge gebraucht wird, andererseits eine strontianhaltige Flüssigkeit, „Strontianzuckermaische" genannt, entsteht. Der Zerfall des Bisaccharates im Kühlhause geht nicht nach der Formel:

$$(C_{12}H_{22}O_{11} . 2\,SrO) + 2\,H_2O = 2\,Sr(OH)_2 + C_{12}H_{22}O_{11}$$

vor sich, sondern es bildet sich als Zwischenproduct anderthalbbasisches Saccharat:

$$3\,(C_{12}H_{22}O_{11} . 2\,SrO) + 4\,H_2O = (3\,C_{12}H_{22}O_{11} . 2\,SrO) + 4\,Sr(OH)_2,$$

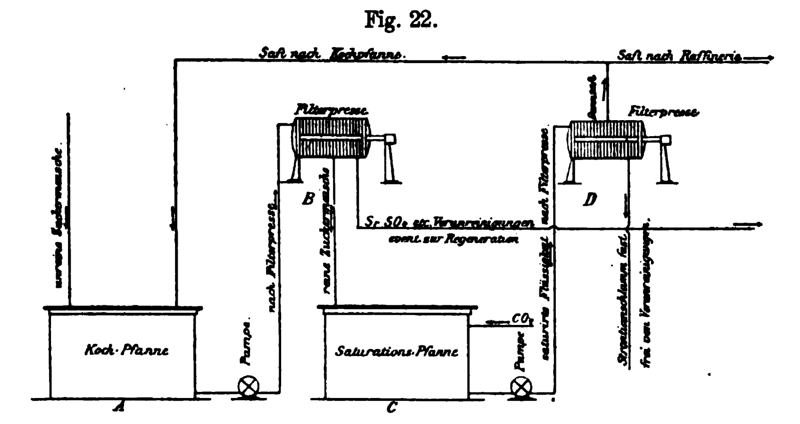
aus welchem wieder Monostrontiumsaccharat, Strontianhydrat und Zuckerlösung entstehen:

$$(3\,C_{12}H_{22}O_{11} . 2\,SrO) + H_2O = (C_{12}H_{22}O_{11} . SrO) + Sr(OH)_2 + 2\,C_{12}H_{22}O_{11}.$$

Das Monostrontiumsaccharat zeigt sich auf der zersetzten Bisaccharatmasse zu weissen blumenkohlartigen Massen zusammengeballt oder ist in der das zersetzte Saccharat bedeckenden Flüssigkeit suspendirt. Bei der Trennung der Zuckerlösung von dem auskrystallisirten Strontianhydrat gehen die mikroskopischen Monosaccharatkrystalle durch die Siebe der Schleudersalzcentrifugen mit hindurch, so dass die „Strontianzuckermaische" keine klare Flüssigkeit darstellt, sondern trübe und undurchsichtig erscheint. Die Zusammensetzung einer solchen Strontianzuckermaische ist ungefähr: Alkalität (bezogen auf $Sr(OH)_2 + 8\,H_2O$) = 15 Proc., Zucker = 20 Proc., Brix = 33°, auf 100 Zucker 29 Proc. SrO. Diese Strontianzuckermaische wird in die Saturationspfannen gepumpt, mit Kohlensäure saturirt, bis alles Aetzstrontium in kohlensaures Strontium übergeführt ist, durch Filterpressen gedrückt, so dass einerseits aussaturirter Zuckersaft, andererseits Strontianschlamm sich ergibt. Der Zuckersaft geht zur weiteren Verarbeitung nach der Raffinerie, während der Strontianschlamm mit oder ohne Zusatz von Bindemitteln zu Ziegeln geformt und im Glühofen in Strontiumoxyd und Kohlensäure zerlegt wird. Der Strontianschlamm enthält etwa 90 bis 92 Proc. $SrCO_3$ und 8 bis 10 Proc. Verunreinigungen, wie z. B. Strontiumsulfat, Strontiumsilicat, freie Kieselsäure, Metalloxyde, Calciumsulfat und -Silicat. Diese Verunreinigungen gehen mit dem Strontianschlamm als unnützer Ballast durch die verschiedenen Stationen der Strontian-Entzuckerung, z. B. Saturation I, Filterpressen, Saturation II, Filterpressen, Ziegelei und Ofenbetrieb. — Das Verfahren bezweckt nun, die Verunreinigungen auszuscheiden und eine reinere Strontianzuckermaische, sowie reineren Strontianschlamm zu erhalten. Die Strontianzuckermaische wird in die

Pfannen *A* (Fig. 22) gepumpt, in welchen sich fertiger Dünnsaft bez. Saft der Strontianraffinerie im Kochen befindet. Das gegenseitige Mengenverhältniss ist gleichgültig, jedoch erscheint dasjenige von 2 Th. Maische auf 1 Th. Saft als das günstigste. Durch das Kochen geht das aus der

Fig. 22.



Zersetzung des Bisaccharates entstandene schleimige Monosaccharat in Lösung, während sich die Verunreinigungen der Strontianzuckermaische unlöslich ausscheiden und durch Filtration aus dem Betriebe ausgeschieden werden. Die filtrirte strontianhaltige Lösung geht zur Saturation, wie dies früher geschah. Während der früher erhaltene Strontianschlamm 8 bis 10 Proc. Verunreinigungen enthält, weist der nach diesem Verfahren erhaltene Strontianschlamm neben 99 bis 99,3 Proc. $SrCO_3$ nur 0,7 bis 1 Proc. Verunreinigungen auf. Der nach diesem Verfahren erhaltene Strontianschlamm brennt sich leichter und bei geringeren Temperaturen, gibt in geringerem Grade zur Schlackenbildung Veranlassung und gibt reinere Säfte. — Die aus diesem Schlamme hergestellte Glühmasse enthält nur 0,5 bis 0,7 Proc. Verunreinigungen, hat also auf der Löschbatterie beim Verlöschen derselben glatteren und schnelleren Betrieb zur Folge.

Reinigung von Bistrontiumsaccharat. Nach M. Schosstag (D. R. P. Nr. 135 682) kann der in der Melasse enthaltene Zucker dadurch gewonnen werden, dass die verdünnte Melasse mit Strontianhydrat aufgekocht wird, wobei man das Verhältniss von Zucker zu Strontian (SrO) wie 1 : 3 bis 3,5 wählt. Es entsteht hierbei Bistrontiumsaccharat, welches in heissen alkalischen Laugen beständig und fast unlöslich ist. Die Trennung des Saccharates von der braunen Mutterlauge wird entweder durch Filterpressen oder durch Filtration unter Luftleere auf sogenannten Nutschen bewirkt. Das von der Mutterlauge getrennte Saccharat wird entweder in Filterpressen ausgewaschen oder, wie es jetzt allgemein geschieht, auf Nutschen ausgedeckt. Da das Saccharat sich durch Wasser zersetzt, so verwendet man als Deckflüssigkeit eine

etwa 13- bis 14proc. Strontianhydratlösung, in welcher das Saccharat unlöslich ist. Diese Strontianhydratlösung (weisse Decklauge), welche unter Benutzung von Strontianrestlaugen und weissem Schleudersalz (abgeschleudertem Strontianhydrat) hergestellt wird, verdrängt die braune Nichtzuckerlauge des Saccharates, und man gibt so viel und so oft Decklauge zu, bis das Saccharat von reiner, gleichmässiger, weiss- oder schwach strohgelber Farbe ist. Die aus diesem so gewonnenen Saccharat hergestellten und von Strontian befreiten Zuckersäfte zeigen einen Salzgehalt von 1,3 bis 1,5 Proc. Salze auf 100 Th. Zucker, da es bisher nicht möglich war, verschiedene organische Nichtzuckerstoffe, welche bei der Scheidung unlöslich ausgeschieden werden, mit Strontianhydratlösung auszuwaschen. — Nach folgendem Verfahren soll man ein Saccharat von rein weisser Farbe erhalten, die daraus hergestellten Säfte sollen auf 100 Th. Zucker eine Verminderung des Salzgehaltes um 70 bis 80 Proc. aufweisen. — Die letzte durch die Nutsche gegangene Decklauge fliesst gesondert ab und wird in eine Pfanne neben den Scheidepfannen gepumpt. Da die Alkalität bis auf etwa 10 Proc. gesunken ist, muss sie durch Einwurf von Strontianhydrat auf 13 bis 14 Proc. erhöht werden. Die Decklauge wird dann auf der Nutsche in dünner Schicht vertheilt, um die braune Nichtzuckerlauge des Saccharates zu verdrängen. Bei systematischer Anwendung wird die durchgegangene

erste Decklaugendecke in die Scheidepfanne,
zweite „ als erste Vordecke,
dritte „ als zweite Vordecke,
vierte „ als dritte Vordecke,
fünfte „ als vierte Vordecke

benutzt; nun erst lässt man nach Bedarf die bisher üblichen weissen Decken folgen.

Abscheidung von Bistrontiumsaccharat aus den braunen Laugen des Strontianentzuckerungbetriebes. Wird nach J. Wolfmann (Z. Zucker. 1902, 585) die klare braune Lauge, welche von dem Bistrontiumsaccharat abläuft, einige Zeit entweder bei einer Temperatur von etwa 70° oder wenig darunter erhalten, so scheidet sich eine braune Masse von wechselndem Gehalt an Strontianhydrat und Zucker ab. Im Mittel beträgt bei einer Alkalität von 16 Proc. $SrO\,9\,H_2O$ und 0,3 Proc. Polarisation dessen Menge 10 g im Liter bei folgender Zusammensetzung:

20,6 Proc. $SrO\,9H_2O$
4,8 „ Polarisation.

Fliessen die Laugen in das Salzhaus direct ab, so scheidet sich diese Verbindung mit dem ausfallenden braunen Salz (Strontianhydrat) aus, zerfällt indess wie Bisaccharat und man findet deshalb am Boden der Krystallisationskästen stark zuckerhaltige braune Laugenschichten, welche zum Theile mit braunem Salz zurück zur Scheidung der Melasse gelangen, zum Theil im Calcinirungsprocess verloren gehen. Wurde das abgeschiedene Polysaccharat von der Zusammensetzung

22,6 Proc. $SrO\ 9H_2O$
5,6 „ Polarisation

in kochende 10proc. Strontianhydratlauge eingetragen, die Maische rasch und heiss filtrirt und möglichst trocken gemacht, so erhielt man fast immer eine Verbindung, welche normales Bistrontiumsaccharat, durchtränkt mit 10 Proc. Decklauge war. Wird das Saccharat von der Form 22,6 Proc. $SrO\ 9\ H_2O$ + 5,6 Proc. Polarisation durch Saturation zerlegt und die abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft, so ergibt sich eine sogenannte Saftmasse von folgender Zusammensetzung:

Saccharose	76,8 Proc.
Raffinose	8,6
Wasser	5,7
Salze	4,7
Organ. Nichtzucker . . .	4,2

Das durch Decklauge gereinigte Product gibt eine Saftmasse von nachstehender Qualität:

Saccharose	80,3 Proc.
Raffinose	2,6
Wasser	12,6
Salze	0,7
Organ. Nichtzucker . . .	3,8

Die Menge der organischen Nichtzuckerstoffe hat nur wenig abgenommen. Anscheinend sind die optisch activen Substanzen mit an sie gebundenen Alkalien in der relativ grössten Menge entfernt worden. — Dieses ungereinigte Product löst sich in Zuckerlösung und Chlorammon bedeutend schwieriger als reines Bistrontiumsaccharat des Betriebes, seine Löslichkeit wird indess sofort erhöht, wenn etwas Schlempe der Zuckerlösung beigesetzt wird. Ein Theil der Strontianentzuckerungen zieht es vor, seine die Nutschen verlassende braunen Laugen, welche etwa 13 bis 14 Proc. $SrO\ 9\ H_2O$ bei 25 bis 26° Brix enthalten auf 40 bis 45° Brix in grosse stehende Tripleeffets, bei welchen der erste Körper unter etwa 0,5 Atm. Ueberdruck steht, einzudampfen. Hier scheidet sich nun je nach dem grösseren oder geringeren Druck eine wechselnde Menge jenes Saccharates ab, welches Eingangs beschrieben wurde. Die Natur des gebildeten Saccharates ist ganz unabhängig vom Druck und nur die Menge der Abscheidung steigt mit zunehmendem Druck. Während ein gleich grosses Quantum reines Betriebsbisaccharat sich sofort beim Eintragen in 10proc. Zucker oder Chlorammoniumlösung auflöst, benöthigt bei 0,7 Atm. abgeschiedenes Saccharat in Zuckerlösung 3 bis 4 Stunden und in Chlorammoniumlösung $2^1/_2$ Stunde. „Drucklos“ erhaltenes Saccharat löst sich etwas schneller. — Aus wie angegeben gereinigten Saccharat liess sich eine Saftmasse von folgender Beschaffenheit erzielen:

Saccharose	80,2 Proc.
Raffinose	4,7
Wasser	8,0
Salze	2,6
Organ. Nichtzucker . . .	4,5

also ein Product von sehr schlechter Beschaffenheit. — Setzt man der Aufkochung 10 Proc. Schlempe zu, so erhält man eine wie folgt zusammengesetzte Saftmasse:

Saccharose	84,6 Proc.
Raffinose	2,8
Wasser	10,9
Salze	0,6
Organ. Nichtzucker . . .	1,1

Dass die braunen Laugen eine derartige lösende Wirkung auf gewisse durch Strontian fällbare gummöse Substanzen ausüben, ist eine der Praxis bekannte Thatsache. — Daraus geht hervor, dass die unter Druck gebildeten Saccharate lediglich Bisaccharate, verunreinigt durch ausgeschiedenes Strontianhydrat sind. Bei dieser Ausscheidung werden auch andere gummöse Strontiansalze abgeschieden, welche die Auswaschung und Lösung der Saccharate erschweren und zwar um so mehr, unter je höherem Druck diese Abscheidungen vor sich gehen. Mit gedachten Saccharaten fällt auch viel Strontiumsulfat namentlich in den Verdampfapparaten aus, dessen Entfernung aus dem Betrieb so überaus wichtig ist. — Die Vornahme der Eindampfung der braunen Laugen wird auch damit begründet, dass wegen dieser Abscheidung der Saccharate die Grösse der Zuckerverluste geringer wäre; diese Ansicht ist durch nichts begründet, da auch hier eine Zerlegung des Saccharates in den Krystallisationskästen stattfindet, andern Theils ist das erhaltene braune Salz derartig arbeitender von wesentlich schlechterer Beschaffenheit, wie jenes aus den nicht die Laugen eindampfenden Fabriken. Es ist bezeichnend, dass es hier und da sogar nothwendig wird, die Mutterlauge, welche nach der Krystallisation der Saturation mit 20 bis 24° Brix zugeführt wird, selbst mit Wasser wieder zu verdünnen.

Nach ferneren Versuchen desselben (Oesterr. Zucker. 1902, 768) wurde eine Vermehrung der Ausbeute an krystallisirtem Strontianhydrat nur durch Eindicken der Lauge auf 40° Brix erzielt, mithin ist nur das Eindicken der Lauge bis zu dieser Grenze und nur nach dieser Richtung hin von einigem Werth. Betrüge die Gesammtmenge Lauge 320 cbm auf 1000 hk Melasse, so würde die erzielbare Mehrausbeute an $SrO.9H_2O$ etwa 42 hk betragen, mithin würden um 23 hk $SrCO_3$ weniger in die Oefen einzuführen sein. In einer Versuchsreihe sollte festgestellt werden, ob irgend welche Vortheile bei künstlicher Kühlung und Schleuderung gegenüber der sog. Kastenarbeit eintreten würden. Im Mittel ergab sich bei eingedickter Lauge für künstliche Kühlung bis 20°

Ausbeute an $SrO.9H_2O$	13,5	Vol.-Proc.
Der Ablauf ergab einen Brixgehalt von .	35,3°	
$SrO.9H_2O$	11,7	„
$SrO.9H_2O$ auf 100 Brix	33,1	„
Für die Kastenarbeit bei einer Abkühlung bis 20°		
Ausbeute an $SrO.9H_2O$	11,3	„

Für nicht eingedickte braune Laugen war ein wesentlicher Unterschied nicht zu erkennen. Die beim Centrifugiren erzielten Producte zeichneten sich durch eine grosse Reinheit gegenüber den mit Kastenarbeit erhaltenen Producten aus; bei einzelnen Versuchen war man bis zu einem Gehalte von 97 Proc. $SrO . 9 H_2O$ im Braunsalze gekommen und ergaben auch hier wieder die aus nicht eingedickten, braunen Laugen erhaltenen Producte die höchsten Strontianhydrat-Ausbeuten. — Die gegenwärtige Kastenarbeit ohne Kühlung und ohne Centrifugirung birgt viele Uebelstände in sich, welche unter Anderem sind: Die Rückführung von grossen Mengen brauner Lauge nach der Scheidung, wodurch diese Station und die Nutschen stark belastet werden und wodurch vor allem andern eine höchst ungleichmässige Scheidung und Nutschenarbeit eingeleitet wird. Die Unmöglichkeit, die Transportation des gesammten Braunsalzes rein mechanisch zu gestalten. Braunsalz, dem selbst nur geringe Mengen brauner Lauge anhaften, wird nach kurzer Zeit in jeder Transportschnecke ein dünner Brei, welcher sich nicht „schnecken" lässt. — Leider ist die Kühlung dieser grossen Mengen brauner Lauge, welche so einfach erscheint, eine Frage, die schwer zu lösen ist.

Die Melasseentzuckerung mittels Bleioxyd nach Wohl ist nach Ratner (Z. angew. 1902, 1151) durchführbar. In Ländern, welche für den Weltmarkt arbeiten, ist dieses Verfahren bei den jetzigen Zucker- und Melassepreisen aber absolut verlustbringend. Nur in den Ländern, wo die Zuckerindustrie erst jetzt eingeführt wird unter ganz ungeheuren Schutzzöllen und anderen Begünstigungen, kann das Verfahren unter Umständen gewinnbringend sein. Immerhin sind die Vorzüge des Verfahrens kaum schwerwiegender als seine Nachtheile, wenn wir es mit den in letzter Zeit verbesserten Kalkverfahren vergleichen; die letzteren sind jedenfalls billiger.

Melassefutter. Nach O. Molenda (Oesterr. Zucker. 1902, 771) sind die wirksamsten Aufsaugestoffe Torfmull, getrocknete Biertreber, Leinschrot und Palmkernmehl.

Torfmelassefutter. Nach Versuchen von A. Herzfeld, Schrefeld und Stiepel (Z. Zucker. 1902, 207) hat sich die Befürchtung, dass ein höherer Wassergehalt als 25 Proc. die Haltbarkeit der Torfmelasse beeinträchtigen möchte, für die Torfmelassefuttermischungen als nicht richtig erwiesen. Längeres Erhitzen der Torfmelasse auf hohe Temperatur bedingt eine Zunahme des Invertzuckers, aber keine Beeinträchtigung der Haltbarkeit. Invertzuckerbildung geht nur in saurer Torfmelasse vor sich. Das beste Mittel die Inversion zu hindern, bietet die Anwendung von alkalischen Melassen zur Futterbereitung. Dem Torfe müssen schwach antiseptische Eigenschaften zugeschrieben werden, da mit Gährungsfermenten versetzte Torfmelasse sich langsamer zersetzt, als wie dies für Melasselösungen für sich bekannt ist. Ebenso wie Braunkohle besitzt der Torf Nichtzucker-absor-

birende Eigenschaften, wodurch der Quotient der Torfmelasse erhöht und der Geschmack ein besserer wird, als wie der nicht mit Torf behandelten Melasse. — B. Schulze (das. S. 484) macht Bemerkungen hierzu.

Melassefuttermittel. Nach M. Raabe (D. R. P. Nr. 130 102 u. 135 578) wird die Melasse, bevor sie mit zerkleinerten Holzabfällen gemischt und gekocht wird, mit Rückständen der Brauerei, Brennerei, Kellerei, Molkerei oder der Zuckerfabrikation (Kühl- und Gährgeläger, Treber, Schlempe, Trester, Molken, Buttermilch, Rübenschnitzeln) vermischt und diese Mischung so lange gelagert, bis sie stark sauer ist.

Verfahren zur Darstellung eines dauerhaften Futtermittels aus Milch, Melasse und Kraftfuttermitteln von M. Swowoda und W. Lilienthal (D. R. P. Nr. 134 698) besteht darin, dass man die Kraftfuttermilch mit Vollmilch, Magermilch oder Buttermilch und Melasse innig mischt und das Gemisch bis auf 80 bis 85 Proc. Trockensubstanz eindampft, so dass sich das Caseïn der Milch noch in gequollenem Zustande befindet.

Verfahren zur Herstellung eines Futtermittels aus Trebern unter Zusatz von Melasse oder anderen ähnlichen Stoffen von J. Schröder und L. Diefenthal (D. R. P. Nr. 132 067) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Treber vor ihrer Mischung mit den übrigen Stoffen zunächst bei 30 bis 40° einer Selbstgährung unterworfen werden, worauf die derart vergohrenen Treber mit den übrigen Stoffen gemischt und einem Backprocess unterworfen werden.

Zur Herstellung eines künstlichen Brennstoffes aus Melasse wird nach L. A. Maingard (D. R. P. Nr. 135 132) Melasse unter Erwärmung so lange eingedickt, dass sie beim Abkühlen erstarrt, worauf ihr vor dem Pressen poröse oder wasseraufsaugende Körper zugesetzt werden.

Ammoniakgewinnung aus den Abfalllaugen der Melasseentzuckerung. K. Andrlik (Z. Böhmen 27, 109) versetzte verdünnte Melasseabfalllaugen mit sechs verschiedenen Bakterienarten, um den Stickstoff in Ammoniak überzuführen. Es verlief aber die Ammonisation zu langsam, so dass an eine technische Ausnutzung nicht zu denken war. Am meisten ammonisirte die als Bac. megatherium bezeichnete Cultur; hier wurden bis 62 Proc. des Stickstoffes in flüchtige Verbindungsformen übergeführt. Stärkere Ammonisirung führte nicht zu reinem Ammoniak, es entstanden auch Amine, bis über 62 Proc. sämmtlichen flüchtigen Stickstoffes; hauptsächlich war es Trimethylamin, bis zu 87 Proc. sämmtlichen Aminstickstoffes. Die Aminbildung hängt unzweifelhaft mit der Zersetzung des Betains zusammen, dessen Menge bis um 77 Proc. sich verringerte.

Ammoniakwasser, durch Destillation eingedickter Abfalllaugen der Melasseentzuckerung gewonnen, enthielt nach K. Andrlik (Z. Böhmen 27, 1) in 100 cc:

1.	Gesammtstickstoff	2,69 g
	Stickstoff als Ammoniak . . .	0,82
	„ „ Monomethylamin .	0,27
	übriger Stickstoff	1,60
2.	Gesammtstickstoff	3,15
	Stickstoff als Ammoniak . . .	1,06
	übriger Stickstoff	2,09

Bei der Verarbeitung der Ammoniakwässer im Grossen zu schwefelsaurem Ammonium durch Kochen derselben mit Kalk, Einleiten der flüchtigen Producte in verdünnte Schwefelsäure und Krystallisation der erhaltenen, entsprechend concentrirten Lösung wird blos ein Theil des überdestillirten Stickstoffes in Form von festem schwefelsauren Ammonium gewonnen, ein Theil von diesem und die schwefelsauren Salze der Amine bleiben in der Mutterlauge zurück und können durch Krystallisation nicht abgeschieden werden. Diese Mutterlaugen sind dunkel gefärbte, grün fluorescirende, nach Melasse riechende Lösungen. Proben reagirten sauer und enthielten 6,4 bis 8,8 Proc. freier Schwefelsäure. 3 Muster enthielten in 100 Th.:

	I	II	III
Gesammtstickstoff	10,56	11,27	13,79
Stickstoff als Ammoniak	2,10	2,60	2,75
„ „ Monomethylamin	1,06	8,67	0,70
„ „ Di- und Trimethylamin und der übrige	6,53		10,34

Die Amin-Mutterlaugen enthielten demnach bloss 20 bis 23 Proc. des Gesammtstickstoffes in Form von Ammoniak, 5 bis 10 Proc. des Gesammtstickstoffes entfielen auf Monomethylamin und 61 bis 75 Proc. waren in Form von Di- und Trimethylamin und anderen Formen vertreten. — Mit Rücksicht darauf, dass die schwefelsauren Salze der Amine zerfliesslich sind, erscheint es erklärlich, warum es nicht möglich war, den Rest des schwefelsauren Ammoniums und die schwefelsauren Salze der Amine durch weitere Krystallisation in fester Form zu erhalten. — Nach ferneren Versuchen sollte das Ammoniakwasser von der Destillation entzuckerter Melasselaugen eigentlich Aminoammoniakwasser heissen. Es enthält eine mit der Menge der zur Condensation der flüchtigen Producte verwendeten Menge Wasser veränderliche Menge Stickstoff; in den von uns untersuchten Proben wurden 2,7 bis 5,6 Proc. Stickstoff ermittelt. Von dem Gesammtstickstoff ist hier nur $^1/_4$ bis $^1/_3$ in Form von Ammoniak vertreten, der Rest entfällt auf verschiedene Amine, etwas Pyrol und wenig Pyridin. Das Ammoniak und die Amine sind hauptsächlich an Kohlensäure gebunden. Ferner ist in den Wässern auch Methylalkohol in einer Menge enthalten, die eine technische Bedeutung haben kann; die Menge desselben kann je nach der Concentration des Wassers verschieden sein; in diesen Fällen betrug sie 0,5 bis 1,3 Proc. dem Volumen nach. Der Methylalkohol verflüchtigt sich fast vollständig beim Abdestilliren von 30 Proc. des Aminoammoniakwassers. Durch fractionirte Destillation dieses Wassers mit Kalk lässt

sich eine Trennung des Ammoniaks und der einzelnen Amine nicht erzielen. Durch Destillation des Wassers mit Kalk und Auffangen des Destillates in Schwefelsäure wird schwefelsaures Ammonium erhalten; nach dem Auskrystallisiren eines Theiles desselben erübrigen zum Schluss nichtkrystallisirende sirupartige Mutterlaugen, die besonders reich an Stickstoff der Amine sind. Diese Amin-Mutterlaugen enthalten in der Regel 10 bis 13 Proc. Gesammtstickstoff und hiervon entfallen 20 bis 23 Proc. auf Ammoniakstickstoff, 5 bis 10 Proc. auf Monomethylaminstickstoff und etwa 20 Proc. auf Dimethylaminstickstoff, der Rest ist Stickstoff des Trimethylamins und anderer Amine, des Pyrols, Pyridins u. s. w. Durch Auffangen des Destillates von Aminoammoniakwasser mit Kalk in Phosphorsäure gewinnt man phosphorsaures Ammonium, welches vollständiger auskrystallisirt als das Sulfat; man gewinnt so etwa 20 Proc. Stickstoff in krystallischer Form und nur ein geringer Antheil Ammoniak, nämlich 0,5 Proc., bleibt in den Aminlaugen zurück.

Zur Gewinnung der basischen Stickstoffverbindungen aus feuchten Gasgemischen von der Destillation der Entzuckerungslaugen wird nach A. Kollrepp und A. Wohl (D. R. P. Nr. 134 775) Torfmull in Absorptionscylinder geschichtet, so dass er dem Gasstrom keinen grossen Widerstand entgegensetzt. Man kann auch mehrere Absorptionscylinder, in dieser Art gefüllt, hinter einander schalten, so dass sie nach dem Gegenstromprincip zur Wirkung kommen. Die starke Absorption, die beim Durchleiten der Gase in der Wärme beobachtet wird, ist vermuthlich auf die fein vertheilte Humussäure des Torfes zurückzuführen. Die Absorptionsfähigkeit lässt sich noch wesentlich erhöhen, wenn man den Torfmull mit verdünnten Säuren oder sauren bez. Ammoniak absorbirenden Salzen tränkt. Dem mit stickstoffhaltigen Substanzen gesättigten Torfmull können diese Bestandtheile durch Auskochen mit Wasser oder verdünnten Säuren behufs Weiterverarbeitung entzogen werden. Zweckmässiger ist es, das Material direct als Düngemittel zu verwenden.

Amidosäuren und Hexonbasen in Melasseschlempe. Nach Bresler (D. Zucker. 1902, 525) enthält die Schlempe Amidovaleriansäure, Phenylalanin und Glutaminsäure.

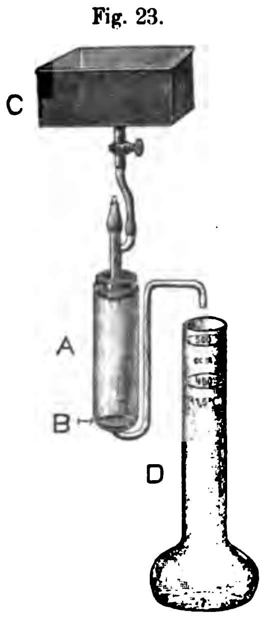
Entzuckerungs- und Brennereischlempen. Nach J. Wolfmann (D. Zucker. 1902, 1326) ist Schlempe ein Abfallproduct, wie es entweder nach der Dekrystallisation und Decarbonatation der braunen Laugen des Entzuckerungsbetriebes oder nach der Entgeistung vergohrener Melassen als eine Flüssigkeit von 7 bis 14° Bx. von dunkelbrauner Farbe verbleibt. Auf Dreikörperapparaten wird die erstere auf 42° Bé. concentrirt und in Calciniröfen ohne Zufuhr äusserer Wärme verbrannt. Die Verbrennung wird auch zur Heizung von Dampfkesseln ausgenutzt. Untersuchungen haben ergeben, dass der calorimetrische Heizwerth der Schlempen bedeutend höher liege, als der nach der Dulong'schen Formel ermittelte; dass in gleich concentrirten Schlempen

wesentliche Unterschiede der Zusammensetzung bestehen können, welche auch in ihren Heizwerthen und der Viscosität zum Ausdruck gelangen. Brennereischlempen rendiren höher und sind viscoser. Auf alle Fälle empfiehlt es sich, die Schlempen bis 80° Bx. einzudampfen.

Untersuchungsverfahren. Apparat zur Herstellung von feinem Brei und Saft aus Rüben. Nach F. Herles (D. R. P. Nr. 125 419) werden die Rübenproben mittels starken Druckes durch den gelochten Boden eines Presscylinders oder gleichzeitig durch ein feines Sieb durchgetrieben und so in einen feinen Brei umgewandelt, welcher direct zur Bestimmung des Zuckergehaltes durch kalte Wasserdigestion benutzt werden kann; oder aber wird dieser Brei gleichzeitig in einen unter dem Boden angebrachten Raum durchgedrückt, wo er als Pressling zurückbleibt, wogegen der Saft hindurchfiltrirt und aufgefangen wird. (Z. Böhmen 26, 166.) — Bartos (das. 290) empfiehlt den kleinen Apparat.

Mischvorrichtung an Fräs- und Bohrmaschinen zur Untersuchung von Zuckerrübenproben für den dabei entfallenden Rübenbrei von Schiele & Cp. (D. R. P. Nr. 130 524) ist dadurch gekennzeichnet, dass die durch den Fräser oder Bohrer allmählich erzeugten Rübenbreitheile während des Fräsens oder Bohrens durch einen Rührarm fortlaufend innig gemischt werden, welcher an einem seiner Lagerzapfen mit einem Mitnehmerstift versehen ist, der sich entsprechend seinem zur Achse des Rührarmes excentrisch liegenden Schwerpunkte in der Ruhelage entweder stets nach unten oder stets nach oben stellt.

Fig. 23.



Analytischer Diffusionsapparat zur Werthbestimmung der Rüben von C. Stiepel (Z. Zucker. 1902, 493). Der Hauptapparat *A* (Fig. 23) zur Aufnahme des Rübenbreies besteht aus einem cylindrischen etwa 13 cm hohen und etwa 4 cm weiten Glas- oder Metallkörper (dem Diffuseur) von etwa 180 cc Inhalt für eine Füllung von 130 g Rübenbrei. Derselbe verläuft unten in eine enge Röhre, welche in einer scharfen Wendung kurz nach oben gebogen bis über den oberen Rand des cylindrischen Theils ansteigt, hier eine kurze Strecke wagrecht läuft und schliesslich in einer senkrechten Umbiegung, dem Ausfluss, endet. *B* ist ein rundes sehr feines Haarsieb, welches auf den Boden des Cylinders eingelegt ist und verhindert, dass Theile des Rübenbreies in das engere Ansatz-

rohr eintreten können. Verschlossen ist der Apparat mit einem einmal durchbohrten Gummistopfen, durch welchen ein T-Rohr genau bis zum unteren Rande durchgeschoben ist. Das T-Rohr besteht dabei aus einem weiteren und engeren Rohr, wobei das weitere senkrechte Rohr oben offen und durch Gummischlauch und Glasstäbchen verschliessbar ist. Das enge Rohr führt zum Wasserreservoir *C*. Die gewählten Grössenverhältnisse ermöglichen während der Anfüllung des Diffuseurs mit Wasser neben einem Zulauf desselben bei abgenommenen Glasstopfen des weiteren Rohres einen Austritt der Luft aus dem Diffuseur.

Rübenuntersuchung. Die wässerige Digestion ist nach Zoousal (Bull. Assoc. 19, 1331) und Pellet (Sucr. ind. 60, 6) ausreichend genau.

Bestimmung des Zuckers in der Rübe. M. Gonnermann (C. Zucker. 1902, 796) zeigt, dass die Wasserdigestion stets höhere Werthe zeigt; dass ferner bei Verwendung von gewursteltem Brei gleichmässig sich niedrigere (zum Theil ganz bedeutende) Polarisationen ergeben, als bei geschliffenem Brei bei Anwendung der alkoholischen Digestion oder Extraction; dass weiterhin bei der Soxhlet-Extraction der niedrige Procentsatz darauf zurückzuführen sein wird, dass immer neuer, concentrirtester Alkohol auf Rübenmaterial einwirkt und somit noch weniger optisch active Substanzen, aber auch Zucker in Lösung gehen. Werden demgemäss Schnitzel für die Untersuchung gewurstelt, die zur Untersuchung gelangenden Rüben dagegen in Brei verwandelt, so müssen unter Umständen ganz bedeutende Differenzen zwischen den beiden Polarisationen eintreten, die zum Theil allerdings auch darauf zurückzuführen sind, dass für Brei stets eine bestimmte Stelle der Rübe durchbohrt wird, während bei den Schnitzeln die ganze Rübe mit ihren Schwanz- und stets anhängenden Schmutztheilen zur Untersuchung gelangt.

Die Bestimmung des Reinheitsquotienten in Rübensaft nach Krause ist nach P. Herrmann (C. Zucker. 1902, 627) für die Betriebscontrole nur gering. Man könnte vielleicht in der Differenz zwischen Reinheit des Rübensaftes und des Diffusionssaftes einen zahlenmässigen Ausdruck sehen für die Beurtheilung der Arbeit in der Diffusion, indess ist die Aufgabe der Diffusion, in erster Linie eine möglichst vollkommene Entzuckerung der Schnitzel zu erreichen. Ferner liegt durch die Bestimmungen nach Krause die Möglichkeit vor, zu erkennen, ob schlechtes Rübenmaterial zur Verarbeitung kommt, aber dasselbe Ziel erreicht man mindestens ebenso schnell durch die bedeutend einfachere Reinheitsbestimmung des Diffusionssaftes.

Fabrikcontrole nach dem Verfahren von Sachs bespricht H. Claassen (C. Zucker. 1902, 465). Für eine deutsche Zuckerfabrik ergaben sich z. B. folgende Durchschnittszahlen:

	1894/95	95/96	96/97	97/98	98/99	99/1900
1. Analysen						
Zucker in den Rüben . .	**13,35**	**14,93**	**13,05**	**14,50**	**14,71**	**14,77**
„ in 1 hl Diffusionssaft	**11,21**	**12,33**	**11,49**	**12,61**	**13,01**	**13,07**
scheinbare Reinheit . . .	**85,0**	**85,3**	**85,0**	**84,9**	**84,7**	**85,0**
Zucker i. d. ausgel. Schnitzeln	**0,26**	**0,32**	**0,27**	**0,28**	**0,28**	**0,32**
„ im Schlamm . . .	**2,05**	**1,98**	**2,17**	**2,59**	**3,13**	**2,50**
2. Gewichtsmengen auf 100 k Rüben berechnet						
Diffusionssaft l	**107,2**	**113,7**	**107,3**	**109,9**	**108,7**	**108,9**
Füllmasse I . . . . k	**13,7**	**15,7**	**13,9**	**15,3**	**15,7**	**15,9**
Zucker I . . . . . k	**8,28**	**9,51**	**9,50**	**10,17**	**10,84**	**10,87**
Füllmasse II . . . . k	**5,00**	**5,95**	**4,04**	**4,90**	**4,25**	**4,46**
Zucker I. Proc. der Füllmasse I	**60,7**	**60,6**	**68,5**	**66,4**	**68,9**	**68,4**
3. Verlustberechnung auf 100 k Rüben						
Zucker im Diffusionssaft .	**12,02**	**14,02**	**12,36**	**13,85**	**14,15**	**14,24**
„ in Füllmasse I . .	**11,51**	**13,32**	**11,71**	**13,05**	**13,25**	**13,40**
Gesammtverlust	**0,51**	**0,70**	**0,65**	**0,80**	**0,80**	**0,84**
nicht nachgewiesen . . .	**0,30**	**0,50**	**0,46**	**0,59**	**0,56**	**0,68**
4. Füllmasse I.						
Brix	**94,0**	**94,0**	**94,0**	**94,0**	**94,0**	**94,0**
Polarisation	**84,6**	**84,7**	**84,4**	**85,2**	**84,8**	**84,3**
scheinbare Reinheit . . .	**90,0**	**90,1**	**89,8**	**90,6**	**90,2**	**89,7**
Asche	**3,30**	**3,14**	**3,32**	**3,14**	**2,92**	**3,17**
Kalk	**0,18**	**0,29**	**0,44**	**0,21**	**0,23**	**0,37**
5. Füllmasse II.						
Brix	**92,0**	**90,0**	**90,4**	**89,0**	**91,8**	**94,0**
Zucker	**67,5**	**66,4**	**63,4**	**66,4**	**67,2**	**66,1**
scheinbare Reinheit . . .	**73,4**	**73,8**	**70,0**	**74,6**	**73,1**	**70,3**
Asche	**8,11**	**7,83**	**9,38**	**8,08**	**8,45**	**9,07**
Kalk	**0,46**	**0,77**	**1,23**	**0,52**	**0,64**	**1,06**
Alkalität mit Rosolsäure .	**0,11**	**0,11**	**—**	**0,21**	**0,23**	**0,15**
„ mit Phenolphtaleïn	**—**	**—**	**0,07**	**0,12**	**0,12**	**0,07**
6. Zucker I. Product						
Polarisation	**98,3**	**98,5**	**96,2**	**96,4**	**96,2**	**96,2**
Rendement	**95,6**	**96,8**	**91,6**	**92,2**	**91,6**	**91,6**

Specifische Drehung des Zuckers. Nach O. Schönrock (Z. Zucker. 1902, 106 u. 285) hat man

Aenderung des Hundertpunkts des Saccharimeters:

+ 0,000143 Temperaturcoëfficient der Drehung des Quarzes einschliesslich der Ausdehnung parallel zur Achse,
— 0,000013 Ausdehnungscoëfficient des Quarzes senkrecht zur Achse,
+ 0,000018 Ausdehnungscoëfficient der Nickelinscala,

Drehungsänderung der Zuckerlösung
$$\left(\alpha_t = \frac{[\alpha]_t l_t c_t}{100}\right)$$

+ 0,000217 Temperaturcoëfficient der specifischen Drehung des Zuckers,
— 0,000008 Ausdehnungscoëfficient der Glasröhre,
+ 0,000291 + 0,0000066 $\frac{t-20}{2}$ Ausdehnungscoëfficient der Normalzuckerlösung,
und erhält durch Addition
+ 0,000648 + 0,0000033 (t — 20). Mithin ist

$$\varphi_{20} - \varphi_t = \varphi_t \left\{ 0{,}000648 + 0{,}0000033\,(t-20) \right\} (t-20)$$

und

$$\varphi_{20} = \varphi_t + \varphi_t\, 0{,}000648\,(t-20) + \varphi_t\, 0{,}0000033\,(t-20).$$

Natürlich behält diese Gleichung ihre Gültigkeit, auch wenn t kleiner als 20 ist.

Stellt man also die Normalzuckerlösung bei 20° her, polarisirt dieselbe aber bei t° in einem Saccharimeter, dessen Keilcompensation gleichfalls die Temperatur t besitzt, so genügt es, wenn t nahe bei 20° liegt, immer, zu der in Graden Ventzke gefundenen Ablesung die Grösse 0,065 (t—20) hinzuzuaddiren, um den wirklichen Hundertpunkt des Saccharimeters bei 20° zu erhalten.

Controle der Polarisations-Messkölbchen bespricht A. Herzfeld (Z. Zucker. 1902, 268).

Vergleichende Zuckerbestimmungen in den Rüben ergaben nach A. Herzfeld (Z. Zucker. 1902, 940) für die Verfahren von Sachs-Le Docte und Krüger-Primavesi genügende Uebereinstimmung.

Polarisationsapparat von Schmidt & Hansch (D. R. P. Nr. 126642) ist dadurch gekennzeichnet, dass der Theilkreis, welcher das Nikol trägt, innerhalb einer zweitheiligen Schutzkappe auf einer an dem hinteren Schutzkappentheil befestigten durchbohrten Achse drehbar gelagert ist, während das Fernrohr und die Lupen für die durch Spiegel beleuchtete Theilung von dem vorderen Schutzkappentheil getragen werden.

Zuckerbestimmung nach Anlage B und E der Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetz. H. Schmidt (Arb. Gesundh. 1902, 337) berichtet über Versuche, welche im chemischen Laboratorium des Kaiserl. Gesundheitsamtes ausgeführt worden sind, um ein für die Praxis brauchbares Verfahren zur Ermittelung des Rohrzuckergehaltes in verzuckerten und unter Mitverwendung von Stärkezucker hergestellten Früchten aufzufinden. — Bei Zuckerbestimmungen, die im steueramtlichen Auftrage ausgeführt werden, kann es sich entweder darum handeln, festzustellen, ob Zuckerabläufe (Sirupe, Melassen) der Steuerpflicht unterliegen, oder zu ermitteln, ob gewisse zur Ausfuhr angemeldete zuckerhaltige Waaren zur Erhebung eines Anspruches auf Vergütung der gezahlten Zuckersteuer berechtigt sind, und wie gross im Einzelfalle die für die Vergütung in Betracht kommende Zuckermenge ist. Steuerpflichtig sind nach Nr. I § 1 der Ausführungsbestimmungen vom

9. Juli 1896 zum Zuckersteuergesetz vom 27. Mai 1896 alle Abläufe, deren Quotient, d. h. deren procentualer Zuckergehalt in der Trockensubstanz 70 oder mehr beträgt. Dabei ist unter „Zucker" sowohl der Rohr- und der daraus entstandene Invertzucker, wie auch der etwa zugesetzte Stärkezucker zu verstehen. Für die Steuervergütung kommt hingegen nach Anlage D § 2 der Ausführungsbestimmungen nur der in den Waaren enthaltene Rohrzucker und der daraus entstandene Invertzucker in Betracht, während der etwa zugesetzte Stärkezucker nicht nur nicht vergütungsfähig ist, (da für ihn die Zuckersteuer nicht gezahlt wurde), sondern vielmehr, von gewissen Ausnahmen abgesehen, den Anspruch auf Gewährung der Vergütung aufhebt. Die Aufgabe des Chemikers wird es daher sein, im ersten Falle die Gesammtmenge des für die Versteuerung in Betracht kommenden Zuckers, ausgedrückt als Rohrzucker, zu ermitteln und daraus den Quotienten zu berechnen, im zweiten Falle hingegen festzustellen, wie viel Rohr- und Invertzucker, letzterer auf Rohrzucker umgerechnet, in der Waare vorhanden ist, nachdem zuvor die Abwesenheit von Stärkezucker nachgewiesen wurde. — Hier möge nur die Anleitung zur Ermittelung des vergütungsfähigen Zuckers in den zur Ausfuhr gelangenden zuckerhaltigen Waaren folgen. — Bedingung für die Gewährung der Steuervergütung ist, wie schon erwähnt, dass die Waaren Stärkezucker nicht enthalten. Diese Maassnahme ist erklärlich, wenn man berücksichtigt, dass eine Bestimmung des Invertzuckers neben Stärkezucker der Menge nach nicht möglich ist. Eine Ausnahme bilden nur die stärkezuckerhaltigen Caramellen, bei welchen eine Vergütung gezahlt wird, wenn sie mindestens 80° Rechtsdrehung zeigen und mindestens 50 Proc. Rohrzucker enthalten, und ferner die unter Mitverwendung von Stärkezucker hergestellten gezuckerten Früchte, bei denen die Vergütung für den zur Zeit der Untersuchung noch nachweisbaren Rohrzucker gewährt wird. In allen anderen Fällen wird es daher zunächst die Aufgabe des Chemikers sein, festzustellen, ob die Waaren stärkezuckerfrei sind. Die Abwesenheit dieser Zuckerart soll angenommen werden, wenn das Verhältniss der Polarisationen vor und nach der Inversion nicht kleiner ist als + 100 : — 28. Diese Verhältnisszahl gibt in der That einen guten Maassstab zur Entscheidung der Frage ab, da schon wenige Procent Stärkezucker bez. Stärkesirup genügen, um die Linksdrehung nach der Inversion erheblich zu vermindern. Des weiteren muss dann festgestellt werden, ob die Menge des in der Waare enthaltenen Invertzuckers weniger oder mehr als 2 Proc. beträgt. Im ersteren Falle kann die Zuckerbestimmung auf optischem Wege nach dem Clerget'schen Verfahren vorgenommen werden, während sie, wenn 2 oder mehr Procent Invertzucker vorhanden sind, auf gewichtsanalytischem Wege zu erfolgen hat. In Uebereinstimmung mit dem Verfahren zur Untersuchung der Zuckerabläufe wird auch in diesem Falle die Bestimmung unter Innehaltung einer Kochdauer von 2 Minuten ausgeführt werden müssen. Die Bestimmungsverfahren selbst bieten keine Schwierigkeiten, und es wird daher eine Hauptaufgabe

sein, den in den Waaren vorhandenen Zucker seiner ganzen Menge nach in Lösung zu bringen. Bei flüssigen und halbflüssigen Waaren, wie zuckerhaltige alkoholische Flüssigkeiten, Fruchtsäfte, flüssige Raffinadezucker und condensirte Milch gelingt dies leicht. Bei festen Körpern, zumal wenn dieselben grössere Mengen anderer Substanzen enthalten, entstehen jedoch mitunter Schwierigkeiten. Die Anlage E gibt deshalb an, wie bei den einzelnen Waaren zu verfahren sei. Um diese Vorschriften auf ihre praktische Verwendbarkeit zu prüfen und gleichzeitig auch festzustellen, mit welcher Genauigkeit überhaupt der Zuckergehalt solcher Waaren bestimmt werden kann, sind Proben derselben unter Befolgung der üblichen Verfahren und mit bekanntem Zuckergehalt hergestellt und untersucht worden. Dabei hat sich gezeigt, dass die vorgeschriebenen Untersuchungsverfahren selbst gute Ergebnisse liefern, dass es aber bezüglich der Herstellung der Lösungen empfehlenswerth ist, in einigen Punkten von den jetzt gegebenen Vorschriften abzuweichen. Im Einzelnen ist darüber Folgendes zu sagen:

Chokolade. Nach der Vorschrift sollen 26,048 g der feingeriebenen Chokolade mit etwas Alkohol befeuchtet, dann mit 30 cc Wasser übergossen und 10 bis 15 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt werden. Alsdann soll heiss filtrirt und mit heissem Wasser nachgewaschen werden. Das trübe durchlaufende Filtrat ist dann mit 10 cc Bleiessig und nach viertelstündigem Stehen mit Alaunlösung und etwas Thonerdehydrat zu versetzen, zu einem bestimmten Volumen aufzufüllen, nochmals zu filtriren und dann zu untersuchen. Diese Vorschrift ist wenig empfehlenswerth, da das Ganze beim Erwärmen zu einem so dicken Brei gesteht, dass das Filtriren und das Nachwaschen sehr schwierig, wenn nicht unmöglich wird. Enthält die Chokolade gar noch Mehl, so vermehren sich die Schwierigkeiten noch bedeutend. Unter diesen Umständen wird es kaum gelingen, allen Zucker in Lösung zu bringen. Die Erwärmung ist aber überhaupt nicht nöthig, um diesen Zweck zu erreichen. Vielmehr genügt es, die Chokolade mit kaltem Wasser auszuziehen. Man verfährt dabei in folgender Weise: Das halbe Normalgewicht (13,024 g) der mit Hilfe eines Reibeisens zerkleinerten Probe wird in einem Kölbchen mit 10 cc Alkohol befeuchtet und nach einigen Minuten mit ungefähr 50 cc kaltem Wasser übergossen. Nach etwa $^1/_2$- bis $^3/_4$stündigem Stehen und öfterem Umschwenken wird die über dem Bodensatze stehende Flüssigkeit vorsichtig auf ein Filter gebracht; der Rückstand wird noch 2- bis 3mal mit etwa 25 cc Wasser 5 bis 10 Minuten lang behandelt. Zum Schluss bringt man auch den Rückstand auf das Filter und wäscht nun aus, bis das Filtrat etwa 175 cc beträgt. Alsdann werden 5 cc Bleiessig und 10 cc kalt gesättigte Alaunlösung zum Filtrat gegeben; nach kräftigem Umschütteln wird auf 200 cc aufgefüllt und filtrirt. — Unter diesen Umständen bietet das Filtriren des wässerigen Auszuges gar keine Schwierigkeiten und es wird dabei sicher aller Zucker in Lösung gebracht. — Versuche zeigten, dass auch bei kaltem Ausziehen aller Zucker in Lösung geht. Bei einiger Geschicklichkeit wird es auch gelingen, mit weniger Wasser auszukommen, wodurch die Ablesungen bei der Polarisation genauer und die Berechnung richtiger wird. Bemerkt sei noch, dass das Digestionsverfahren, wie es bei der Rübenuntersuchung üblich ist und welches darin besteht, dass man die Substanz im Messkolben mit Wasser übergiesst und nach Zusatz der Klärungsmittel das Ganze bis zur Marke auffüllt, nicht anwendbar ist, auch wenn für die unlösliche Substanz ein Abzug gemacht wird. Selbst bei bekannten Cacaogehalt der Chokolade sind die Resultate wenig genaue.

Caramellen und Bonbons. Die Untersuchung dieser Waaren bereitet keine Schwierigkeiten. Sind dieselben stärkezuckerfrei, so wird die volle Vergütung für die ermittelte Zuckermenge gewährt; bei stärkezuckerhaltigen Cara-

mellen findet eine Vergütung nur statt, wenn sie mindestens 80° Rechtsdrehung zeigen, und auch dann nur für 50 Proc. des Gewichtes der Waare; enthalten sie weniger als 50 Proc. Rohrzucker, so werden sie zur Vergütung nicht zugelassen. Die Feststellung, ob 50 oder mehr Procent Rohrzucker vorhanden sind, geschieht nach dem Clerget'schen Verfahren, welches, wie die oben beschriebenen Versuche zeigen, auch bei Gegenwart grosser Mengen Stärkezucker gute Resultate liefert.

Raffinadezeltchen. Als Vertreter der Raffinadezeltchen können die Pfefferminzplätzchen angesehen werden. Bei den ausgeführten Versuchen wurden die käuflichen Rohrzuckerplätzchen mit ätherischen Oelen und Lösungen von Anilinfarbstoffen getränkt. Die Zeltchen lösen sich ohne nennenswerthen Rückstand in Wasser; filtrirt man die Lösung, so bleibt ein Theil des ätherischen Oeles, mitunter auch des Farbstoffes, auf dem Filter zurück. Ist das Filtrat noch zu stark gefärbt, so muss man versuchen, dasselbe durch die bekannten Klärungsmittel zu entfärben. Bei einigen Farbstoffen, namentlich bei den sog. Anilinfarben, gelingt dies nur sehr schwer. Mitunter hilft in solchen Fällen der vorsichtige Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, jedoch ist dann, um eine Inversion zu verhüten, jede Erwärmung zu vermeiden.

Dessertbonbons, Fondants u. s. w. werden in den meisten Fällen, namentlich wenn sie mit Früchten, Marmeladen u. ä. gefüllt sind, mehr als 2 Proc. Invertzucker enthalten, also auf gewichtsanalytischem Wege zu untersuchen sein. Die Herstellung der Lösung geschieht zweckmässig nach der in der Anweisung zur Ermittelung des Rohrzuckers in stärkezuckerhaltigen gezuckerten Früchten (Centralbl. f. d. Deutsche Reich 1901, 236) gegebenen Vorschrift.

Marzipanmasse und Marzipanfabrikate. Unter Marzipan wird bekanntlich ein Gemisch von Mandeln und Rohrzucker verstanden, welches mit aromatischem Wasser versetzt und über freier Flamme bis zur Consistenz eines steifen Teiges abgerührt wurde. Die fertige Waare enthält neben dem Rohrzucker auch noch den aus dem Amygdalin der bitteren Mandeln entstandenen Traubenzucker. Die Menge desselben ist jedoch so gering, dass wesentliche Fehler dadurch nicht herbeigeführt werden. 26,048 g eines Gemisches von süssen und bitteren Mandeln in dem Verhältniss, wie es in der Praxis üblich ist, wurden in fein zerriebenem Zustande mit Wasser ausgezogen. Nach der Klärung wurde der Auszug zu 200 cc aufgefüllt; P = + 1,84. Berücksichtigt man, dass Marzipan zu etwa $^1/_2$ bis $^2/_3$ aus Mandelsubstanz besteht, so ergibt sich, dass die Polarisation des wässerigen Auszuges desselben um etwa 1 bis 1,25° zu hoch gefunden werden wird. Bei der Bestimmung des Invertzuckers wird zwar meistens weniger als 2 Proc. gefunden werden, so dass nach der optischen Methode weiter untersucht werden wird. Da aber die Gesammtdrehung nicht wie bei Gegenwart geringer Mengen Invertzucker erniedrigt, sondern durch den Traubenzucker erhöht wird, liegt doch die Gefahr vor, dass zu viel vergütungsfähiger Zucker gefunden wird. Ein selbst hergestelltes Marzipan enthielt nach Berechnung 50 Proc. Rohrzucker. Der wässerige mit Bleiessig und Alaun geklärte Auszug drehte vor der Inversion P = + 51, nach der Inversion I = — 15,6. Z wurde daraus gefunden = 50,4 Proc. Der Fehler beträgt demnach + 0,4 Proc. Da bei einer gewichtsanalytischen Bestimmung gleichfalls zu viel gefunden werden würde, und der Fehler schliesslich nicht sehr bedeutend ist, dürfte gegen die Verwendung der optischen Methode nichts einzuwenden sein.

Kakes und ähnliche Backwaaren. Nach der Anweisung soll der Zucker mit 85- bis 90gradigem Alkohol ausgezogen, der Auszug durch Asbestfilter filtrirt, der Alkohol verjagt und der Rückstand dann weiter untersucht werden. Ein derartig hochprocentiger Alkohol ist, wie die Versuche gezeigt haben, wenig geeignet den Zucker zu lösen, es sei denn, dass man das Ausziehen sehr oft wiederhole. Bessere Ergebnisse erhält man bei Verwendung von 70- bis 50proc. Alkohol, noch besser, wenn man mit Wasser arbeitet. Ein wässeriger Auszug filtrirt, wenn man etwas vorsichtig arbeitet, ziemlich schnell und liefert ein spiegelblankes Filtrat, das mitunter nicht einmal der Entfärbung bedarf. Invertzucker ist in den Backwaaren, selbst wenn dieselben organische Säuren enthalten (Citronen-

säure), nicht vorhanden; dieselben wären also nach dem optischen Verfahren zu untersuchen. Empfehlenswerther erscheint es aber, den Zucker stets auf gewichtsanalytischem Wege zu bestimmen, weil dabei richtigere Zahlen erhalten werden. — Die Kakes, welche in einer grossen Bäckerei nach Anweisung hergestellt waren, enthielten genau abgewogene Mengen Zucker; der Teig war ohne jeden Verlust verbacken worden. Durch Wägung des Teiges vor und nach dem Backen war der durch Verdampfung des Wassers herbeigeführte Gewichtsverlust festgestellt worden. Die eine Hälfte des Teiges hatte ausserdem einen geringen Zusatz von Citronensäure erhalten. Nach der Berechnung waren in den säurefreien Kakes 22,2 Proc., in den mit Citronensäure versetzten 21,9 Proc. Rohrzucker enthalten. Es wurden nun Versuche angestellt, den Zucker mit 80-, 70-, 50proc. Alkohol und mit Wasser auszuziehen. Bei den alkoholischen Auszügen wurde der Alkohol verdampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Die gefundenen Zahlen zeigen zunächst, dass 80proc. Alkohol den Zucker am schlechtesten, Wasser hingegen am besten auszieht, ferner, dass nach der gewichtsanalytischen Methode und bei Wasser als Lösungsmittel die richtigsten Resultate erhalten werden, während nach dem Clerget'schen Verfahren die Zahlen zu niedrig gefunden wurden. Bedenklich erscheint es, dass das Verhältniss von P : I ein so verschiedenes ist; mitunter liegt es unterhalb der Grenze, welche als ausschlaggebend für An- oder Abwesenheit von Stärkezucker angenommen worden ist; verschiedentlich ist es aber auch höher, als es für Zucker überhaupt möglich ist. Die erstere Erscheinung kann durch die Annahme erklärt werden, dass beim Backen entstandenes Dextrin mit in Lösung geht, welches die Rechtsdrehung erhöht, ohne nach der Inversion eine entsprechende Linksdrehung zu liefern; für das Uebersteigen des normalen Verhältnisses fehlt zunächst eine Erklärung. — Zur Herstellung des wässerigen Auszuges werden 13,024 g der Backwaare möglichst fein zerrieben und in einem Kölbchen mit etwa 20 cc kaltem Wasser übergossen; man lässt das Ganze unter wiederholtem Umschwenken etwa 1/2 Stunde stehen und bringt dann die Flüssigkeit ohne den Bodensatz aufzurühren auf ein Saugfilter. Wenn man sich einer ganz schwach wirkenden Saugpumpe bedient, erhält man ein klares und nur wenig gefärbtes Filtrat. Der feste Rückstand wird im Kölbchen noch einigemale mit Wasser jedesmal 10 Minuten lang behandelt. Zum Schluss wird der Rückstand mit auf das Filter gebracht und mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat etwa 90 cc beträgt. Wenn erforderlich, wird mit Bleiessig und Alaun entfärbt, sonst unmittelbar zu 100 cc aufgefüllt.

Schaumwaaren. Nach der Anweisung sollen die Waaren in Wasser gelöst und die Lösungen mit Bleiessig und Thonerde geklärt werden. Enthalten dieselben nur geringe Mengen von Bindemitteln, wie Eiweiss, Gummi und Gelatine, so gelingt es auf diesem Wege klare Lösungen zu erhalten. Sind die genannten Stoffe jedoch in grösserer Menge vorhanden, so kann man die wässerigen Lösungen nicht genügend klären. Es empfiehlt sich daher mit 70proc. Alkohol den Zucker auszuziehen, die alkoholischen Lösungen einzudampfen, den Rückstand mit Wasser aufzunehmen und diese Lösung zu untersuchen, nachdem sie gegebenen Falles geklärt ist.

Verzuckerte Früchte. Bei den verzuckerten Früchten ist zwischen solchen zu unterscheiden, die ohne und solchen, die mit Stärkezuckerzusatz verzuckert worden sind. Auch die ersteren enthalten stets mehr als 2 Proc. Invertzucker, so dass sie nach dem gewichtsanalytischen Verfahren untersucht werden müssen. Ein Ausziehen des Zuckers mit 85- bis 90proc. Alkohol, wie dies in der Anlage E vorgeschrieben ist, erscheint wenig empfehlenswerth; zweckmässiger ist es, die genügend zerkleinerten Conserven in der gleichen Weise zu behandeln, wie dies für die unter Mitverwendung von Stärkezucker hergestellten Früchte vorgeschrieben ist. Bemerkt sei noch, dass nach I § 15 der Anlage D zu den Ausführungsbestimmungen mit Rücksicht auf den natürlichen Zuckergehalt der Früchte nur 90 Proc. der nachweisbaren Zuckermenge in Rechnung zu setzen sind. — Für solche gezuckerte Früchte, die auch Stärkezucker enthalten, wird Vergütung nur für den zur Zeit der Untersuchung nachweisbaren Rohrzucker gewährt (Bundesrathsbeschluss vom 29. Juni 1901, Centralbl. f. d. Deutsche Reich,

S. 236). Die näheren Vorschriften für die Ermittelung des Rohrzuckers sind dort gegeben worden. Nach der Anweisung werden 200 g des Fruchtbreies mit Wasser zu einem Liter aufgefüllt und diese Lösung bleibt dann 24 Stunden lang im Eisschrank stehen, um klar abzusetzen. Es war nun die Vermuthung ausgesprochen worden, dass während dieser Zeit ein grosser Theil des Rohrzuckers invertirt werde. Zur Prüfung dieses Einwandes wurden verdünnte Zuckerlösungen mit Weinsäure versetzt und auf ihr Drehungsvermögen hin kurz nach der Herstellung und nach längerer Aufbewahrung untersucht.

Die condensirte Milch wird stets nach dem optischen Verfahren untersucht, jedoch ist die Clerget'sche Formel nicht ohne Weiteres verwendbar, da auch der optisch active Milchzucker eine Berücksichtigung erfordert. Die zur Ermittelung des Rohrzuckers in der Anlage E gegebene Anweisung liefert gute Resultate.

Maassanalytische Invertzuckerbestimmung nach F. Stolle (Z. Zucker. 1902, 112). Der Gehalt der Fehling'schen Lösung an Kupfer ist bekannt. — Werden nun 10 g oder 5 g invertzuckerhaltiger Zucker mit 50 cc Fehling'scher Lösung gekocht und der durch die Reduction verminderte Kupfergehalt nachher quantitativ bestimmt, so findet man aus der Differenz durch einfache Subtraction die Menge des reducirten metallischen Kupfers. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$2\,(CuN_2O_6 . 4\,NH_3) + 5\,KCN + H_2O =$$
$$Cu_2(CN)_2 . 2\,KCN + KCNO + 2\,KNO_3 + 2\,NH_4NO_3 + 6\,NH_3.$$

Raffinosebestimmung. G. Reinhardt (Z. Zucker. 1902, 114) zeigt, dass mit dem Steigen des Raffinosegehaltes eine steigende Erhöhung der Linksdrehung durch Klärkohle eintritt, ferner dass Blutkohle eine noch grössere Erhöhung bewirkt als extrahirte Knochenkohle und deshalb zu verwerfen ist, um so mehr, als sie auf invertirte raffinosefreie Producte stärker absorbirend und die Linksdrehung vermindernd wirkt als extrahirte Knochenkohle. — Er glaubt die durch Klärkohle hervorgerufene Erhöhung der Linksdrehung auf eine besonders starke Absorption von rechtsdrehender Melibiose, die bei der Inversion von Raffinose neben Lävulose gebildet wird, zurückführen zu müssen.

Raffinosebestimmung. Nach G. Wiske (Z. Zucker. 1902, 945) wird durch Zusatz von Klärkohle zu einer Lösung von invertirter Raffinose eine so starke Absorption von rechtsdrehender Melibiose bewirkt, dass die Linksdrehung erhöht wird. Für die Praxis im Laboratorium der Strontianentzuckerungsfabriken, in welchem Producte mit 0,15 Proc. Raffinose untersucht werden, lässt sich folgende Correctur für die genaue Bestimmung der Raffinose und Saccharose in dunkel gefärbten Lösungen anbringen. Bei Anwendung des halben Normalgewichtes und bei Klärung mit 3 g Kohle (aus dem Laboratorium des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie) sind von der nach Inversion gefundenen Linksdrehung zu substrahiren:

bei einem Gehalt von etwa 3 Proc. Raff. 0,1°
" " " " " 4 " " 0,2°
" " " " " 5 " " 0,3° u. s. f.
" " " " " 14 " " 1,2°

Phenolphtaleïnindicator. Nach A. Herberges (D. Zucker. 1902, 640) ist der Indicator Phenolphtaleïn nicht ein alkali-empfind-

licher, sondern ausschliesslich ein säure-empfindlicher Indicator; als solcher eignet er sich nicht für die Bestimmung sehr geringer Mengen starker Basen und grösserer Mengen schwacher. Die Alkalität des Rohzuckers besteht nur aus minimalen Mengen basischer Substanz, die in Gewichtstheilen nur 0,001 bis 0,015 Proc. in allen normalen Rohzuckern ausmacht. Qualitativ besteht sie bei sehr vielen Rohzuckern nicht hauptsächlich aus freiem bez. an Zucker gebundenem Alkali, sondern hauptsächlich aus schwächeren basischen Verbindungen, die wie Alkali- und Kalkmono- und Bicarbonat, basische Hydroxyde bez. basische Salze anorganischer und organischer Herkunft sind. Diese schwächeren basischen Verbindungen werden daher nach seiner chemischen Constitution vom Phenolphtaleïn nicht indicirt werden. (Vgl. Z. Zucker. 1902, 609 und C. Zucker. 1902, 550 u. 687.)

Alkalitätsbestimmung mit Phenolphtaleïn ist nach Stutzer (Z. Zucker. 1902, 602) nicht für Rohzucker geeignet. — A. Herzfeld (das. S. 634) hält die Phenolphtaleïnprobe für brauchbar, desgl. Claassen (C. Zucker. 1902, 602), Komoll (das. S. 602), Lauterbach (D. Zucker. 1902, 353, 780 u. 887).

Die Bestimmung der Alkalität in dunkeln Fabrikproducten. Nach A. Rümpler (D. Zucker. 1902, 606) ist das Verfahren von Bresler und Andorff — Erhitzen mit Chlorammonium — nicht brauchbar.

Die Stickstoffformen in den Säften der Zuckerfabrikation bespricht ausführlich Bresler (D. Zucker. 1902, 226 u. 1838); er empfiehlt u. A. folgenden Analysengang: 1. Bestimmung des Gesammtstickstoffes mit Phenolschwefelsäure unter Zusatz von Zink, Eisen oder Natriumthiosulfat. — 2. Bestimmung des Ammoniakstickstoffes mittels Phosphormolybdänsäure in salzsaurer Lösung. — 3. Bestimmung des Stickstoffes der nativen Albumine mittels Alkohol. — 4. Bestimmung der nativen Albumine und Albumosen mittels Zinksulfat. — 5. Bestimmung der nativen Albumine, Albumosen und Peptone mittels Almén'scher Lösung. — 6. Bestimmung des Amidstickstoffes nach Sachsse. — 7. Bestimmung des Amidosäurenstickstoffes nach Sachsse. — 8. Bestimmung des Salpetersäurestickstoffes nach Schlössing Bohmer. — 9. Bestimmung des Lecithinbasenstickstoffes mit Phosphormolybdänsäure. — 10. Bestimmung des restlichen organischen Stickstoffes, Differenz der Summe der einzelnen Stickstoffbefunde und des Gesammtstickstoffgehaltes.

Stickstoffbestimmungen im Betriebe der Zuckerfabriken. A. Hinze (C. Zucker. 1902, 776) hat im Diffusionssafte auf 100 Th. Zucker 0,70 bis 0,80 Th. Stickstoff gefunden. Bei der Annahme, dass die Stickstoffverbindungen im Durchschnitt 10 Proc. Stickstoff haben, würde dieses auf 100 Th. Zucker 7 bis 8 Th. Stickstoffverbindungen ergeben, das sind 50 bis 60 Proc. des Gesammtnichtzuckers. In saturirten Säften ist dieses Verhältniss dasselbe. Nächst der Bestimmung des Gesammtstickstoffes ist diejenige des Eiweissstickstoffes im Diffusionssaft wesentlich. Obwohl in den Säften nur 0,15 bis

0,20 Proc. vorhanden waren, so haben sie doch eine grosse Bedeutung, denn das sind immerhin 10 Proc. des Gesammtnichtzuckers des Diffusionssaftes und vor allen Dingen ein erheblicher Theil der durch die Scheidung entfernten Nichtzuckerstoffe, da diese 10 Proc. fast vollständig ausgeschieden werden, wenn sie nicht durch die Behandlung mit Kalk zum Theil in einfachere Verbindungen gespalten werden. Wenn es gelingt, die Eiweissstoffe vorher auszufällen und durch Filtration zu entfernen, wird man auch im Stande sein, mit der Zeit den Kalkgehalt zu vermindern, um sowohl gut filtrirbare wie auch reine Säfte zu erhalten.

Stickstoffbestimmung in Zuckerfabriken. Nach K. Andrlik (Z. Böhmen 26, 673) entsteht durch Kjeldahlisiren stickstoffhaltiger Substanzen ohne Zusatz von Oxydationsmitteln während der zur Entfärbung der Reactionsproducte erforderlichen Zeit nicht immer und nicht quantitativ Ammoniak, sondern bilden sich manchmal auch Amine. Nach den hierbei auftretenden Producten lassen sich zwei Arten von stickstoffhaltigen Substanzen unterscheiden: Die einen verwandeln durch die Wirkung der Schwefelsäure ihren gesammten Stickstoff quantitativ in Ammoniak, es sind dies z. B. thierisches Albumin, Hornsubstanz, Asparagin- und Harnsäure u. v. a. m. Die anderen Substanzen liefern Ammoniak und mehr oder weniger Amine je nach ihrer Zusammensetzung und Erhitzungsdauer, und es sind dies theils die Amine selbst, theils solche Körper, welche leicht die Amingruppe durch die Wirkung der Schwefelsäure abspalten können wie: Betain, Coffein, Diethyl-Harnstoff u. dgl. Aus den Producten der Kjeldahlisation lässt sich ferner qualitativ urtheilen, ob mehr Stickstoff in Aminform gefunden wurde, sei es, dass die Amine in der ursprünglichen Substanz enthalten waren oder daraus abgespalten wurden, und in diesem Falle die Amingruppe bereits im Mol. vertreten war.

Statistik.

Zucker-Gewinnung und -Besteuerung im deutschen Zollgebiet während des Betriebsjahres 1. August 1901 bis 31. Juli 1902.

Nachstehende Erläuterungen sind den Angaben der Directiv-Behörden entnommen.

Die Gesammtzahl der im Betriebe gewesenen Rübenzuckerfabriken ist die gleiche geblieben wie im Vorjahr. — Was den technischen Betrieb der Rübenzuckerfabriken betrifft, so wird das Verfahren, die Abläufe des ersten Products nach Vermischung mit gewissen Chemikalien in den Fabrikbetrieb zurückzunehmen und mit den rohen Rübensäften zu verarbeiten, noch in einigen Fabriken angewendet. Es hat den Vortheil, dass die Ausbeute am ersten Product gesteigert wird, doch soll der gewonnene Zucker durch die immer wiederholte Zurückführung der Abläufe in die Rohsäfte an Güte und Haltbarkeit verlieren, weshalb die Raffinerien diesem Verfahren feindlich gegenüberstehen und seine völlige Beseitigung anstreben. Mit mehr Erfolg sind andere Verfahren eingeführt worden, deren Zweck ist, die Abläufe vom ersten Product in geeigneten Geräthen gleichzeitig mit der Rübenverarbeitung aufzubereiten. Die Anlage dieser Verfahren soll zwar bedeutende Kosten verursachen, aber dagegen den Vortheil bieten, ohne Zeitverlust die Abläufe in Zucker und Melasse trennen und schon wenige Tage

nach Beendigung der Rübenverarbeitung den gesammten Betrieb einstellen zu können.

Die Entzuckerung der Melasse ist in den Rübenzuckerfabriken nicht mehr von grosser Bedeutung. Die Fabriken ziehen es vor, ihre Melasse entweder an die besonderen Entzuckerungs-Anstalten, an deren Gewinn sie vielfach betheiligt sind, abzugeben oder an Brennereien u. s. w. zu verkaufen oder auch selbst zu Viehfutter zu verarbeiten. Die grossen selbständigen Melasse-Entzuckerungs-Anstalten arbeiten alle mit dem Strontianverfahren und stellen in der Hauptsache Consumzucker her.

Das Rendement, d. h. die aus dem Rohzucker zu erzielende Ausbeute an Raffinade, wird jetzt allgemein wieder in der alten Weise berechnet, nämlich derart, dass von dem durch die Polarisation festgestellten Zuckergehalt die fünffache Menge der Asche abgezogen wird.

Der Preis des Rohzuckers wird unter Zugrundelegung eines bestimmten Rendements angesetzt, und dem vereinbarten Preise werden sodann für jedes überschiessende oder fehlende Procent, das im einzelnen Falle festgestellt wird, entsprechende Zu- oder Abschläge gemacht. Die Erstproducte werden auf der Grundlage von 88 Proc., die Nachproducte auf der Grundlage von 75 Proc. Rendement gehandelt.

Das Rendement des in den Rübenzucker-Fabriken hergestellten I. Products betrug 88 bis 95,3 Proc., der Nachproducte 67 bis 89,7 Proc.

Die Abfälle von der Rübenverarbeitung finden nützliche Verwendung in der Landwirthschaft. Die ausgelaugten Schnitzel bilden ein gutes Viehfutter und werden in der Regel den Landwirthen in einem bestimmten Verhältniss zum Gewicht der gelieferten Rüben (meist 40 bis 50 Proc.) unentgeltlich zurückgegeben, während der den Fabriken verbleibende Rest entweder dem eigenen Vieh verfüttert oder an die Genossenschafter abgegeben oder freihändig verkauft wird, wobei für 1 hk gewöhnlich 30 bis 70 Pfennige gelöst werden. Da die Schnitzel, wenn sie nicht frisch verfüttert werden können, sondern aufbewahrt werden müssen, viel an ihrem Nährwerthe einbüssen, werden sie zum Theil in besonderen Trockenanstalten getrocknet, die zum Theil mit elektrischem Betrieb eingerichtet sind. Ihrer allgemeinen Einführung stehen jedoch die ziemlich hohen Anlage- und Betriebskosten entgegen. Auf etwa 9 hk nasse rechnet man 1 hk Trockenschnitzel, die, soweit sie nicht an die Lieferanten oder Genossenschafter verabfolgt werden, zum Preise von 6 bis 8 Mk. für 1 hk verkauft werden. Der Scheideschlamm und die beim Waschen der Rüben zurückbleibende Erde geben werthvolle Düngemittel namentlich für leichteren Boden, sie werden verkauft (der Scheideschlamm zu 2 bis 80 Pfennig, die Erde zu 3 Pfennig für 1 hk) oder den an den Fabriken betheiligten Landwirthen unentgeltlich abgegeben. Die bei der Melasseentzuckerung verbleibende Abfalllauge wird theils zu Schlempekohle verarbeitet, die dann an chemische Fabriken zur Herstellung von Potasche u. s. w. abgesetzt wird, theils als sehr wirkungsvolles Düngemittel verwendet.

Die Melasse wird, soweit sie nicht zur Entzuckerung gelangt, zur Branntwein-Erzeugung, in kleineren Mengen auch in Farben-, Wichse- und Cichorien-Fabriken verwendet, ferner, und zwar in neuerer Zeit zu einem recht erheblichen Theile, zur Viehfütterung. Dabei wird sie entweder unmittelbar in verdünntem Zustande dem Vieh zum übrigen Futter gereicht, oder nach Vermischung mit anderen Futtermitteln (Palmkernschrot, Palmkuchenmehl, Rapsmehl, Malzkeimen, Biertrebern, Kleie u. dgl.) verarbeitet, oder auch den Rübenschnitzeln zugesetzt und mit diesen getrocknet. Ferner wird die Melasse viel mit Torfmehl vermischt, das, obgleich es keine Nährstoffe enthält, doch ein gutes Viehfutter gibt, weil es grosse Mengen von Melasse aufzunehmen im Stande ist.

Die auffälligste Erscheinung des letzten Zucker-Betriebsjahres bildete das Sinken der Zuckerpreise.

Zwar wurde der Preis für Consumzucker auf dem inländischen Markte durch das Raffineriesyndikat ziemlich hoch gehalten und hat während des Betriebsjahrs einen verhältnissmässig nur geringen Rückgang erfahren. Dagegen sanken die nach dem Angebot und Nachfrage auf dem Weltmarkte sich richtenden Preise

für Rohzucker fast ununterbrochen und standen am Schlusse des Betriebsjahrs um nahezu $^{1}/_{3}$ niedriger als zu dessen Anfang. Die Gründe für diesen ganz bedeutenden Rückgang sind in dem verstärkten Rübenanbau und darin zu suchen, dass nicht nur in Deutschland, sondern auch in den anderen betheiligten Ländern die Rübenernte des Jahres 1901 meist sehr reichlich ausgefallen war. Es haben sich daher im Laufe des Betriebsjahrs sehr beträchtliche Zuckervorräthe angehäuft, für welche, da auch der Wettbewerb des Rohrzuckers sich fühlbar machte, der entsprechende Absatz mangelte.

Die Preise der Melasse sind im Laufe des Betriebsjahrs ebenfalls erheblich zurückgegangen, da der Mehrerzeugung ein wesentlich verstärkter Absatz weder für den Zweck der Branntwein-Erzeugung noch, weil eine Futternoth nicht vorhanden war, zum Zweck der Viehfütterung gegenüberstand.

Die Ausfuhr von Zucker der Zuschussklassen b und c hat sich gegen das Vorjahr nicht unbeträchtlich gesteigert, dagegen bleibt die Ausfuhr von Rohzucker gegen das Vorjahr etwas zurück.

Als Bestimmungsländer treten hauptsächlich hervor: Grossbritannien, die Vereinigten Staaten von Amerika, Britisch Nordamerika, die Niederlande, Norwegen, die Schweiz und Japan. Doch hat der Absatz nach den Vereinigten Staaten von Amerika bedeutend gegen das Vorjahr nachgelassen, weil der dortige Bedarf an Zucker in zunehmendem Maasse aus Cuba gedeckt wird. Auch nach Japan ist weniger ausgeführt worden, was wohl mit der Zollerhöhung daselbst zusammenhängt.

Die Ausfuhr von Sirup und Melasse hat sich gegen das Vorjahr insbesondere nach Dänemark, Grossbritannien und die Schweiz gesteigert.

Für den inländischen Verbrauch von Zucker ist im Betriebsjahr 1901/1902 eine kleinere Menge berechnet worden als im Vorjahr. Gegen Entrichtung der Verbrauchsabgabe und des Eingangszolls sind nämlich im Jahre 1901/1902 298 761 hk — in Rohzucker berechnet — weniger als im Vorjahr zum inländischen Verbrauch in den freien Verkehr gesetzt worden. Der Verbrauch auf den Kopf der Bevölkerung erscheint daher auch nicht unerheblich geringer als in den vorhergehenden beiden Jahren. Hierbei ist indessen zu berücksichtigen, dass vor dem Inkrafttreten des Zuckercartells grössere Mengen als sonst versteuert worden sind, die nicht für den Verbrauch in nächster Zeit bestimmt waren. Von den Begünstigungen des Bundesraths-Beschlusses vom 20. April 1899 (Centralblatt für das Deutsche Reich, S. 129), betreffend die Denaturirung von Zucker für Zwecke der Viehfütterung, ist zum ersten Male in dem verflossenen Betriebsjahre ein stärkerer Gebrauch gemacht worden, denn es wurden 34 222 hk gegenüber 405 hk im Vorjahr steuerfrei abgelassen. Hierbei soll der niedrige Preisstand des Rohzuckers von Einfluss gewesen sein. Für denaturirten Zucker ist der Preis mit 15 bis 20 Mk. für 1 hk angegeben.

Contingente der Zuckerfabriken. (Vgl. J. 1901, 363.)

Verwaltungs-Bezirke	Rohzucker-Contingent für das Betriebsjahr 1901/1902 hk	Verwaltungs-Bezirke	Rohzucker-Contingent für das Betriebsjahr 1901/1902 hk
Ostpreussen	126 470	Bayern	219 834
Westpreussen	1 137 314	Sachsen	217 756
Brandenburg	669 679	Württemberg	149 157
Pommern	914 117	Baden u. Elsass-Lothring.	140 850
Posen	2 095 487	Hessen	233 815
Schlesien	2 560 527	Mecklenburg	853 475
Provinz Sachsen	5 391 256	Thüringen	486 928
Schleswig-Holstein	61 190	Braunschweig	1 361 382
Hannover	1 901 762	Anhalt	1 214 629
Westfalen	184 570	Summe deutsch. Zollgeb.	20 789 450
Hessen-Nassau	183 961		
Rheinland	685 291		
Königreich Preussen	15 911 624		

Betriebsergebnisse der Zuckerfabriken.

Verwaltungs-Bezirke	Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	I. Es sind im Betriebsjahre 1901/1902				
		Rohe Rüben	Rohzucker	Raffinirte Zucker	Zucker- im Ganzen	Hiervon der Osmose
						a) Rüben-
Ostpreussen	3	917 428	349	—	—	—
Westpreussen	19	10 503 589	7 007	—	9 912	—
Brandenburg	14	5 097 759	58 941	272	—	—
Pommern	12	7 181 680	—	—	—	—
Posen	20	15 511 572	—	50	21 100	—
Schlesien	56	17 842 010	576 844	1 549	22 997	6 242
Prov. Sachsen	112	41 779 295	194 869	3 259	—	—
Schleswig-Holstein	3	510 395	7 371	—	—	—
Hannover	43	15 834 436	22 701	—	—	—
Westfalen	5	1 600 490	3	—	—	—
Hessen-Nassau	4	1 444 724	7	—	—	—
Rheinland	11	7 126 384	138 114	—	135 133	—
Königreich Preussen	302	125 349 712	1 006 206	5 130	189 142	6 242
Bayern	3	1 902 765	39 989	—	—	—
Sachsen	4	1 692 505	33 260	281	—	—
Württemberg	4	1 259 826	161 596	57 346	—	—
Baden und Elsass-Lothringen	2	956 780	127 198	4 306	—	—
Hessen	5	2 544 087	19 911	10 584	—	—
Mecklenburg	12	6 651 491	79	—	—	—
Thüringen	7	2 448 123	—	—	—	—
Braunschweig	32	10 517 580	15 049	150	22 446	22 446
Anhalt	24	6 805 899	16 553	—	—	—
Zusammen 1901/1902	395	160 128 668	1 419 841	77 797	211 588	28 688
						b) Zucker-
Westpreussen und Pommern	3	—	1 348 695	17 876	—	—
Schlesien	2	—	300 484	—	—	—
Prov. Sachsen	9	—	5 041 851	49	—	—
Schleswig-Holstein	2	—	1 018 500	130	—	—
Hannover	2	—	18 418	—	—	—
Westfalen	2	—	18 566	—	—	—
Rheinland	8	—	613 285	4 132	—	—
Königreich Preussen	28	—	8 359 749	22 187	—	—
Bayern	2	—	888 817	—	—	—
Sachsen	2	—	9 011	29 395	—	—
Braunschweig	5	—	322 311	5 389	—	—
Hamburg	6	—	8 048	—	—	—
And. Bundesstaaten (Baden, Thüringen, Anhalt)	3	—	949 046	—	—	—
Zusammen 1901/1902	46	—	10 536 982	56 971	—	—
						c) Melasse-Ent-
Königreich Preussen (Schles., Sachsen, Hannover)	3	—	62 943	—	1 191 659	—
Andere Bundesstaaten (Braunschweig, Thüringen, Anhalt)	3	—	9 207	77 109	1 357 526	—
Zusammen 1901/1902	6	—	72 150	77 109	2 549 185	—
						Zucker-Fabriken
Im deutschen Zollgebiet	447	160 128 668	12 028 973	211 877	2 760 773	28 688
Dagegen im Vorjahre	448	182 589 085	11 759 072	190 503	2 696 057	32 600

(Mengen in hk = 100 k; vgl. J. 1901 II, 365.)

verarbeitet worden			II. Es sind im Betriebsjahr 1901/1902 gewonnen worden					
Abläufe				Raffinirte und Consum-Zucker				
wurden entzuckert mittels								
der Elution und Fällung	der Ausscheidung	der Strontian-Verfahren	Rohzucker aller Producte	Krystallzucker	granulirte Zucker	Platten-, Stangen- und Würfelzucker	gemahlene Raffinaden und Melis	Zusammen (einschliesslich Zuckerwaaren)
zucker-Fabriken.								
—	—	—	124 859	—	—	—	—	—
—	9 912	—	1 815 542	89 773	—	—	6	89 779
—	—	—	667 483	15 663	33 628	20	8 932	58 299
—	—	—	1 057 695	261	—	—	—	261
21 100	—	—	2 180 280	528	—	—	33 698	71 815
—	16 755	—	2 243 779	700	247 520	116 428	287 234	891 272
—	—	—	5 318 080	232 493	215 476	—	35 258	483 315
—	—	—	69 529	5 200	—	—	—	5 200
—	—	—	2 001 353	103 077	—	138	13 899	117 520
—	—	—	135 160	66 735	—	—	—	66 735
—	—	—	128 282	40 526	—	—	3 459	43 985
—	135 133	—	739 579	37 079	—	162 981	24 586	237 939
21 100	161 800	—	15 976 621	542 035	496 624	280 567	406 562	2 016 120
—	—	—	251 018	1 264	—	6 802	2 996	31 208
—	—	—	217 997	248	—	—	44 554	49 061
—	—	—	178 241	11 050	—	31 554	18 862	180 770
—	—	—	10 534	44 109	—	62 892	27 758	209 645
—	—	—	261 296	52 540	—	—	10 088	70 118
—	—	—	869 853	51 392	19 303	—	3 834	74 529
—	—	—	329 136	360	—	—	—	360
—	—	—	1 330 669	77 876	—	—	—	77 876
—	—	—	751 373	26 617	50 308	—	12 357	128 167
21 100	161 800	—	20 176 738	807 491	566 235	381 815	527 006	2 837 834
Raffinerien.								
—	—	—	148	198	745 378	96 624	283 426	1 245 079
—	—	—	4 694	—	41 236	12 081	28 645	259 907
—	—	—	56 798	53 341	2 675 509	558 577	668 022	4 514 428
—	—	—	—	240 523	340 952	119 908	157 964	927 677
—	—	—	—	—	—	—	—	17 009
—	—	—	—	—	1 849	—	—	17 984
—	—	—	—	87 117	141 144	132 952	83 551	550 807
—	—	—	61 635	381 179	3 946 068	920 142	1 221 608	7 532 891
—	—	—	—	103 550	—	356 309	112 692	816 175
—	—	—	—	—	—	9	1 637	34 595
—	—	—	2 455	28 030	74 702	25 994	84 833	289 507
—	—	—	—	—	—	—	—	6 271
—	—	—	—	60 355	471 075	111 059	131 608	865 838
—	—	—	64 090	573 114	4 491 845	1 418 513	1 552 378	9 545 277
zuckerungs-Anstalten.								
—	—	1 191 659	66 541	262 512	—	—	222 415	484 927
—	—	1 357 526	30 066	94 660	—	11 148	452 953	586 441
—	—	2 549 185	96 607	357 172	—	11 148	675 368	1 071 368
überhaupt.								
21 100	161 800	2 549 185	20 337 485	1 737 777	5 058 080	1 806 476	2 754 752	13 454 479
9 250	166 862	2 461 870	17 404 509	1 258 497	4 721 150	1 785 494	3 093 921	12 921 674

Verarbeitung von Rüben zur Zuckergewinnung.

Verwaltungs-Bezirke	Zahl der Betriebe	Dampfmaschinen		An Rüben wurden im Betriebsjahre 1901/1902 verarbeitet	An Rohzucker wurden gewonnen	Zur Herstellung von 1 k Rohzucker waren Rüben erforderlich
		Zahl	Pferdestärken	t	t	k
Ostpreussen . . .	3	41	1 159	91 743	12 451	7,37
Westpreussen . .	19	284	7 693	1 050 359	135 273	7,76
Brandenburg . . .	14	205	5 257	509 776	67 302	7,57
Pommern	12	212	6 229	718 163	105 798	6,79
Posen	20	370	12 800	1 551 157	226 002	6,86
Schlesien	56	751	19 143	1 784 201	265 552	6,72
Prov. Sachsen . .	112	1639	30 383	4 177 930	565 161	7,39
Schleswig-Holstein .	3	31	641	51 039	6 793	7,51
Hannover	43	603	13 285	1 583 444	210 923	7,51
Westfalen	5	83	2 170	160 049	20 931	7,65
Hessen-Nassau . .	4	60	1 245	144 472	17 715	8,16
Rheinland	11	186	3 994	712 638	86 584	8,23
Königreich Preussen	302	4465	103 999	12 534 971	1 720 485	7,29
Bayern	3	41	2 010	190 276	24 571	7,74
Sachsen	4	61	1 381	169 251	23 893	7,08
Württemberg . . .	4	58	1 125	125 983	15 378	8,19
Baden und Elsass-Lothringen . . .	2	19	600	95 673	11 149	[1] 8,58
Hessen	5	51	2 214	254 404	30 753	8,27
Mecklenburg . . .	12	189	5 346	665 149	95 258	6,98
Thüringen . . .	7	103	2 220	244 812	32 954	7,43
Braunschweig . .	32	439	8 762	1 051 758	140 198	7,50
Anhalt	24	363	6 910	680 590	87 722	7,36
Ueberhaupt im deutschen Zollgebiet 1901/1902 . . .	395	5789	134 567	16 012 867	2 182 361	7,34

1) Die badische Fabrik ist mit einer Raffinerie verbunden und stellt nur raffinirten Zucker her.

Ausfuhr von Zucker u. dgl. nach Bestimmungsländern im Betriebsjahre 1901/1902. (Mengen in hk.)

Bestimmungsländer	Sirup und Melasse	Zucker der Klasse [1] a. Ausfuhrzuschusssatz Mark 2,50	b. 3,55	c. 3,00	Zucker ohne Ausfuhrzuschuss
Hamburg, Frhf.	397	567 284	6 590	2 178	21
Uebrige deutsche Zollausschlüsse	77	36	3 481	54	3
Belgien	3	—	3 037	40	134
Dänemark	6 878	102 170	18 758	787	14
Frankreich	103	—	200	1	52
Grossbritannien	7 297	3 009 019	4 818 356	82 150	193
Italien	—	74	405	—	1
Niederlande	13	217 634	42 973	388	33
Norwegen	1 456	373	260 531	36 423	2
Oesterr.-Ungarn	52	1 000	1	—	233
Portugal	1 000	51 429	20 985	66 258	1 443
Russland	643	8	[2] 1 029	58	5
Schweden	1 685	367	3 099	79	4
Schweiz	10 921	1 376	205 957	208	17
Spanien	2	149	1 748	86	—
Aegypten	1	—	10 344	—	1
Kapland	47	191	131 190	380	49

Bestimmungsländer	Sirup und Melasse	Zucker der Klasse [1] a. Ausfuhrzuschusssatz Mark 2,50	b. 3,55	c. 3,00	Zucker ohne Ausfuhrzuschuss
Uebriges Afrika	8	1 769	[3] 42 202	976	5
China u. Hongkong	—	17 021	[4] 16 843	42 746	10
Japan	—	6 395	244 714	9 766	1
Brit. Indien [8]	3	31	37 126	2 012	1
Brit. Nordamerika	—	435 624	11 077	203	—
Ver. St. v. Amerika	56	758 092	19 274	2 155	2
Argentinien	—	—	14 504	2 169	10
Chile	4	—	29 283	1 363	6
Columbien	—	—	14 856	15	—
Uruguay	—	—	11 712	23 092	—
Uebriges Amerika	13	324	[5] 11 190	415	4
Brit. Australien	8	—	7 079	4	—
Im Uebrigen	15	130	[6] 7 801	2 333	8
Zus. 1901/1902 [7]	30 682	5 170 496	5 996 345	276 339	2 252
Dagegen 1900 bis 1901	14 969	5 332 706	5 313 000	160 166	5 005

1) Die Zuckergattungen, die zu den einzelnen Klassen gehören, sind seit 1. 8. 1896 folgende: a) Rohzucker von mindestens 90 Proc. Zuckergehalt und raffinirter Zucker von unter 98, aber mindestens 90 Proc. Zuckergehalt; b) Kandis und Zucker in weissen, vollen, harten Broten, Blöcken, Platten, Stangen oder Würfeln oder in weissen, harten, durchscheinenden Krystallen von mindestens 99½ Proc. Zuckergehalt, alle diese Zucker auch nach Zerkleinerung unter steueramtlicher Aufsicht; c) alle übrigen Zucker von mindestens 98 Proc. Zuckergehalt. — 2) Darunter nach Finland 966 hk. — 3) Darunter nach Marokko 10 387 hk, nach Britisch Ostafrika 9982 hk, nach Britisch Westafrika 5614 hk, nach Portugiesisch Ostafrika 7325 hk. — 4) Darunter nach Hongkong 7907 hk. — 5) Darunter nach Bolivien 4580 hk, Britisch Westindien 1786 hk, nach Peru 2090 hk. — 6) Darunter nach Brit. Mittelmeer-Besitzungen 4702 hk. — 7) Ausserdem Zucker in zuckerhaltigen Fabrikaten (deren Menge 48 753 hk betrug) 20 220 hk, darunter: condensirte Milch (29 899) 12 282, Chokolade und Konditorwaaren (13 255) 6293, künstlicher Honig (1703) 1140 hk; im Vorjahr (48 140) 21 147 hk. — 8) Auch Aden, Ceylon und Malakka.

Grosshandelspreise von Zucker und Melasse im Betriebsjahre 1901/1902.

Nach den Ermittelungen der Handels-Korporationen.
(Preise für Rohzucker ohne, für Raffinade mit Verbrauchsabgabe.)

Handels-Plätze und Sorten	1901			1902			Im Durchschnitt	
	August	Oct.	Dec.	Febr.	April	Juni	1901/1902	1900/1901
Rohzucker (88 Proc. Rendement)[1] — 1 hk in Mark.								
Braunschweig Korn- . . .	19,55	16,85	15,90	15,55	15,38	14,70	15,94	20,61
Halle a. S.	19,52	16,92	15,90	15,55	15,02	14,55	15,89	20,61
Köln heller Korn-	20,84	18,45	17,87	17,33	16,60	16,30	17,53	22,78
Magdeburg I. Prod. Korn- .	19,09	16,98	15,72	15,54	15,02	14,48	15,81	20,75
Stettin	19,25	17,40	16,45	16,10	15,60	15,10	16,35	21,98
Raffinade[2]) — 1 hk in Mark.								
Braunschweig ff. Melis (Brot-)	57,80	56,30	56,30	55,80	55,80	55,30	56,08	57,25
Köln; mit kleinen Etiquettes	58,40	56,90	56,90	56,40	56,40	55,90	56,67	57,54
Magdeburg I Brot-	58,40	56,90	56,90	56,40	56,40	55,90	56,69	57,42
Stettin I Brot-	58,50	56,50	57,00	56,00	56,00	55,50	56,38	57,54
Melasse[3]) — 1 hk in Mark.								
Magdeburg zu Brennzwecken	5,40	5,05	4,58	—	3,30	3,15	4,20	5,99

1) Ohne Sack, netto Tara, 3 Monat Ziel. — 2) Ohne Fass, Papier für Zucker; Braunschweig und Stettin 3 Monat, Köln und Magdeburg 2 Monat Ziel; in Halle sind Preise nicht festgesetzt. — 3) Ohne Tonne; für Braunschweig und Halle liegen Angaben nicht vor.

Vergleich mit den Ergebnissen früherer Betriebsjahre.

Zahl, Einrichtung und Arbeitszeit der Rübenzuckerfabriken des Deutschen Zollgebiets, Gewinnung und Verarbeitung der Rüben.

Betriebsjahre	Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	In denselben wurden Dampfmaschinen betrieben: Zahl	In denselben wurden Dampfmaschinen betrieben: mit zusammen Pferdestärken	An Rüben wurden verarbeitet hk	In einer 12stündigen Arbeitsschicht wurden Rüben verarbeitet hk	Aus den verarbeiteten Rüben wurde gewonnen Rohzucker aller Producte[1]) hk	Zur Herstellung von 1 k Rohzucker waren an Rüben erforderlich[1]) k
1882/83	358	3365	40 515	87 471 537	923	8 319 953	10,51
1883/84	376	3715	46 158	89 181 303	991	9 401 093	9,49
1884/85	408	4196	56 119	104 026 883	1072	11 230 303	9,26
1885/86	399	4188	57 194	70 703 168	1077	8 081 049	8,75
1886/87	401	4276	58 770	83 066 712	1144	9 856 278	8,43
1887/88	391	4292	58 325	69 639 606	1163	9 106 984	7,65
1888/89	396	4363	60 313	78 961 830	1183	9 445 046	8,36
1889/90	401	4509	63 753	98 226 352	1285	12 136 892	8,09
1890/91	406	4716	68 691	106 233 194	1342	12 844 853	8,27
1891/92	403	4879	73 211	94 880 022	1450	11 443 676	8,29
1892/93	401	5122	81 596	98 119 397	1574	11 718 430	8,37
1893/94	405	5256	87 421	106 443 515	1682	13 166 646	8,10
1894/95	405	5324	94 952	145 210 295	1811	17 668 051	8,23
1895/96	397	5320	97 977	116 728 164	1965	15 375 220	7,63
1896/97	399	5446	105 788	137 216 014	1996	17 388 846	7,90
1897/98	402	5563	114 211	136 978 915	2159	17 552 287	7,80
1898/99	402	5630	120 465	121 506 422	2146	16 270 718	7,48
1899/1900	399	5645	126 349	124 393 014	2208	16 912 576	7,37
1900/1901	395	5738	128 772	132 539 089	2268	18 747 150	7,07
1901/1902	395	5789	134 567	160 128 668	2451	21 823 605	7,34

1) Diese Berechnung bezieht sich nur auf die Fabriken, welche Rüben verarbeiten. Die Ernteergebnisse aller Fabriken sind in nachstehender Tabelle dargestellt.

Gewinnung, Einfuhr, Ausfuhr, Verbrauch und Abgabenertrag von Zucker. (Mengen in hk.)

Betriebsjahre	Zahl der Rübenzuckerfabriken	Zahl der Zucker-Raffinerien	Zahl der Melasse-Entzuckerungs-Anstalten	In diesen Betriebsanstalten wurde im Ganzen gewonnen in Rohzucker berechnet	Zur Herstellung von 1 hk Rohzucker waren durchschnittlich an Rüben erforderlich [1])	Einfuhr von Zucker aus dem Ausland in Rohzucker	Ausfuhr nach dem Ausland: in Rohzucker berechnet	Ausfuhr nach dem Ausland: Sirup und Melasse	Zum inländischen Verbrauch sind in den freien Verkehr gesetzt worden in Rohzucker gegen Entrichtung der Verbrauchsabgabe	Zum inländischen Verbrauch ... gegen Entrichtung der Verbrauchsabgabe und des Eingangszolls *)
1892/93	401	58	7	12 308 347	7,97	23 154	7 261 581	1 006 593	5 551 728	5 574 882
1893/94	405	57	6	13 660 013	7,79	11 641	7 283 224	512 844	5 733 423	5 745 064
1894/95	405	56	6	18 279 735	7,94	13 784	10 460 432	435 158	6 137 203	6 150 987
1895/96	397	55	6	16 370 573	7,18	14 215	9 581 284	400 113	7 429 451	7 443 666
1896/97	399	51	6	18 212 232	7,53	15 325	12 375 214	260 450	5 603 495	5 618 820
1897/98	402	50	6	18 443 996	7,43	12 988	10 418 012	65 768	7 069 387	7 082 375
1898/99	402	49	6	17 224 291	7,05	12 003	10 102 977	68 621	7 558 980	7 570 983
1899/1900	399	48	6	17 954 785	6,93	12 389	9 761 645	48 593	8 490 645	8 503 034
1900/1901	395	47	6	19 791 183	6,70	13 473	11 442 503	14 969	7 739 684	7 753 157
1901/1902	395	46	6	23 022 464	6,96	19 195	12 164 864	30 682	7 435 201	7 454 396

1) Diese Berechnung umfasst die Gewinnung sämmtlicher Zuckerfabriken, während in Tabelle S. 360 u. S. 361 die Rüben verarbeitenden Fabriken allein berücksichtigt sind.

*) In Consumzucker ausgedrückt: (ohne Abläufe)

Im Ganzen	hk	auf den Kopf k	Im Ganzen	hk	auf den Kopf k
1892/93	5 013 194	9,88	1897/98	6 363 989	11,75
1893/94	5 166 300	10,08	1898/99	6 803 306	12,38
1894/95	5 526 947	10,68	1899/1900	7 640 445	13,68 ***)
1895/96	6 688 596	11,09 **) (1895/96 u. 1896/97)	1900/1901	6 965 656	12,29
1896/97	5 050 780		1901/1902	6 692 609	11,64

Betriebs-jahre	Bevölkerungs-Ziffer für die Mitte des Betriebsjahres (1. Februar)	Auf den Kopf der Bevölkerung entfallen in Rohzucker berechnet	Abgaben-Ertrag		
			Verbrauchsabgabe (Zuckersteuer und Zuschlag) und zurückgezahlte Ausfuhrzuschüsse und Steuervergütungen	Netto-Ertrag der Abgaben	Auf den Kopf der Bevölkerung
		k	1000 Mk.	1000 Mk.	Mk.
1892/93	50 753 000	10,98	85 971	52 215	1,03
1893/94	51 287 000	11,20	93 217	82 231	1,60
1894/95	51 817 000	11,87	100 228	85 714	1,65
1895/96	52 569 000	12,34 **)	121 558	103 701	1,97
1896/97	53 254 000		111 946	86 894	1,63
1897/98	54 168 000	13,07	137 085	100 871	1,86
1898/99	54 938 000	13,78	143 644	109 233	1,99
1899/1900	55 835 000	15,23 ***)	159 565	126 724	2,27
1900/1901	56 697 000	13,67	146 685	115 691	2,04
1901/1902	57 478 000	12,97	143 618	103 593	1,80

**) Vor der Einführung des neuen Zuckersteuergesetzes am 1. August 1896 wurden grosse Mengen von Zucker in den freien Verkehr gesetzt, die erst im folgenden Betriebsjahre verbraucht worden sind. Bei Berechnung dieser Verhältnisszahlen sind daher die Betriebsjahre 1895/96 und 1896/97 zusammengefasst worden.

***) Die höheren Verbrauchszahlen für das Jahr 1899/1900 sind auf das Inkrafttreten des Zuckerkartells zurückzuführen, vor dessen Einführung erhebliche Mehr-Versteuerungen stattfanden.

Zucker-Production und vorläufige Productions-Schätzungen.

(März 1903.)

	1902/1903	1901/1902	1900/1901	1899/1900
Deutschland	1 722 500 t	2 293 300 t	1 974 800 t	1 795 500 t
Oesterreich	1 060 800	1 291 100	1 080 700	1 096 100
Frankreich	818 600	1 109 700	1 100 200	918 500
Russland	1 192 000	1 076 200	893 500	897 800
Belgien	198 000	325 000	320 000	270 000
Holland	97 700	203 200	178 100	169 900
Schweden	73 100	127 000	115 500	81 300
Dänemark	38 500	58 100	50 800	41 000
Andere europ. Länder	210 000	200 000	115 000	110 000
Rübenzucker	5 411 200	6 683 600	5 888 600	5 380 100
Vereinigte Staaten Rübenzucker (Willett & Gray)[1]	195 800	163 100	76 900	72 900
Rohrzuckerernten (Willett & Gr.)[1]	3 992 300	4 057 000	3 646 500	3 038 100

1) tons = 1016 k.

Bestände

in Tonnen.

Märkte	Datum	Anfang März 1903	Anfang März 1902	Anfang März 1901
Deutschland	—	1 148 500	1 268 900	997 800
Hamburg	25. 3.	80 300	117 900	51 700
Oesterreich-Ungarn	—	575 800	610 200	579 000
Grossbritannien	20. 3.	119 100	221 800	83 900
Frankreich	—	758 800	604 200	506 800
Holland	1. 3.	110 500	128 100	193 500
Belgien	1. 3.	170 300	148 600	85 600
Schwimmend (Cz.)	19. 3.	[1]) 53 400	[1]) 17 100	[1]) 15 800
Total		3 016 700	3 116 800	2 514 100
Vereinigte Staaten	26. 3.	153 000	84 000	146 200
Cuba	26. 3.	203 000	242 000	115 100
		3 372 700	3 442 800	2 775 400

1) Von Java nach Europa und Amerika schwimmende Ladungen.

Oesterreich-Ungarn.

Betriebsjahr	Erzeugung t		Einfuhr t		Ausfuhr t		Verbrauchsabgabe
	Verbrauchszucker	Rohzucker	Verbrauchszucker	Rohzucker	Verbrauchszucker	Rohzucker	fl.
Oesterreich.							
1888/89	318 156	125 548	15	5	135 935	120 838	17 308 558
1889/90	470 099	159 100	17	4	230 660	136 364	25 515 098
1890/91	446 962	196 270	16	6	216 811	198 395	23 841 346
1891/92	426 092	215 717	12	2	211 263	197 733	25 450 932
1892/93	508 542	139 531	7	2	267 764	146 328	26 759 590
1893/94	586 280	71 178	29	7	341 402	68 551	25 593 675
1894/95	659 900	199 567	20	1	324 590	52 914	30 952 613
1895/96	560 476	18 446	10	7	270 867	128 963	31 310 543
1896/97	607 623	111 441	—	—	377 168	62 530	33 298 590
1897/98	643 678	—[1])	14	29	367 245	14 435	36 620 493
1898/99	695 827	67 199	15	45	423 538	112 893	37 830 611
1899/1900	695 092	117 710	24	43	414 153	104 356	51 890 079
Ungarn.							
1888/89	38 881	4 464	5	—	14 406	2 646	1 611 501
1889/90	49 020	3 562	14	—	14 998	3 147	2 933 195
1890/91	54 994	12 030	6	—	17 269	16 972	4 159 712
1891/92	59 388	19 055	8	—	16 462	16 785	4 719 393
1892/93	64 561	15 877	15	—	17 376	18 170	5 069 385
1893/94	71 934	28 842	2	—	18 751	21 359	5 297 788
1894/95	79 512	20 804	2	—	27 121	9 181	5 061 266
1895/96	84 907	42 663	25	—	34 360	36 824	6 022 589
1896/97	83 792	47 011	18	—	40 070	38 955	6 079 992
1897/98	113 189	24 270	22	—	54 425	10 496	7 070 418
1898/99	153 938	27 542	28	—	97 334	27 377	7 546 182
1899/1900	158 956	28 642	27	—	101 856	29 708	10 159 942
Oesterreich und Ungarn.							
1900/1901	1 080 674 in Rohzuckerwerth		45	27	544 713	87 791	

1) Im Betriebsjahre 1897/98 ist das ganze Erzeugniss raffinirt worden.

Frankreich.
(Die Mengen sind in Raffinadewerth angegeben.)

Betriebsjahr	Erzeugung an inländischem Zucker	Jahr	Einfuhr	Ausfuhr	Abgabenertrag Francs
1883/84	406 007	1883	179 589	164 920	160 872 408
1884/85	272 962	1884	193 447	132 427	169 069 332
1885/86	265 071	1885	247 443	73 949	169 290 182
1886/87	434 043	1886	144 313	136 672	182 857 964
1887/88	347 785	1887	146 123	157 869	122 325 958
1888/89	414 869	1888	192 954	157 354	154 365 955
1889/90	700 409	1889	147 156	259 558	138 893 518
1890/91	615 958	1890	132 956	332 830	165 391 839
1891/92	579 420	1891	142 370	268 642	190 295 182
1892/93	523 366	1892	149 450	215 102	198 643 316
1893/94	514 788	1893	131 609	253 368	190 122 049
1894/95	704 454	1894	156 781	278 245	191 773 272
1895/96	593 646	1895	127 622	205 107	184 264 890
1896/97	668 516	1896	146 386	223 020	188 035 664
1897/98	730 067	1897	115 951	462 569	180 770 152
1898/99	737 902	1898	91 569	300 113	176 474 405
1899/1900	869 200	1899	98 604	370 357	194 240 952
1900/1901	1 040 294	1900	87 840	567 079	179 138 881

Italien lieferte im J. 1893/94 erst 1147 t Zucker, 1900/01 aber 60125 t und 1901/1902 75490 t. — Schweden im J. 1883 erst 1957 t, 1890 schon 16307 t (vgl. S. 368). — Rumänien 20844 t, mehr als der Inlandsverbrauch beträgt.

Die Rübenzuckererzeugung der Vereinigten Staaten betrug im J. 1902/03 rd. 200000 t.

Rohrzucker.

Vorrichtung zum stufenweisen Auslaugen fester Stoffe, insbesondere der Pressrückstände der Zuckerfabrikation, mit Flüssigkeit im Gegenstrom unter Einschaltung von Presswalzen und Vorbewegung der auszulaugenden Stoffe auf Fördergurten oder dergl. von H. C. P. Geerlings und K. R. Hamakers (D. R. P. Nr. 132 514), ist dadurch gekennzeichnet, dass die Presswalzen innerhalb des Laugetroges liegen und zugleich die zur Abgrenzung der einzelnen Trogabtheilungen dienenden Scheidewände oder Theile derselben bilden, so dass die auszulaugenden Stoffe in gleichmässiger Bahn unmittelbar durch die Presswalzen und die sich im Gegenstrom bewegende Flüssigkeit geführt werden können.

Zuckerrohr aus Samen. Nach Landes (Sucr. ind. 1902, 314) wird erst seit 1885 in Java Rohr aus Samen gezogen.

Z u c k e r r o h r b a u u n d Z u c k e r f a b r i k a t i o n a u s Z u c k e r r o h r. W. K r ü g e r (C. Zucker. 1902, 294) gibt einen Auszug aus dem A r c h i e f von 1900.

Eine mangelhafte C o l o n i a l z u c k e r f a b r i k beschreibt G. S t a d e (D. Zucker. 1902, 1559).

D i e R o h r z u c k e r i n d u s t r i e d e r H a w a i i - I n s e l n hat in dem letzten Viertel des verflossenen Jahrhunderts gewaltige Fortschritte gemacht. Die Inseln stehen jetzt hinter Java und Cuba an dritter Stelle unter den Rohrzucker erzeugenden Ländern. Die Vorbedingungen für den Zuckerrohranbau sind aber auf den Hawaii-Inseln günstiger wie auf Java und Cuba, denn eine Ernte von 60 bis 70 t Zuckerrohr ersten Wuchses und von 30 bis 50 t des Nachwuchses für den Acker ist auf Hawaii nichts Ungewöhnliches. Ebenmässig ist auch der Zuckergehalt des Rohres ein sehr hoher; im Censusjahr genügten im Durchschnitt 8,21 t Zuckerrohr, um 1 t Zucker zu gewinnen; der durchschnittliche Zuckerertrag für einen Acker kam auf 4,13 t, aber an vielen Stellen ging der Ertrag weit über diesen Durchschnitt hinaus bis auf 8,10, ja 14 t für den Acker (D. Zucker. 1902, 1287).

H e r s t e l l u n g s k o s t e n d e s R o h r z u c k e r s. P f e i f e r (Z. Zucker. 1902, 182) wählt zum Vergleich der Herstellungskosten von Rohrzucker gegen Rübenzucker 100 Ctr. Zuckerrohr von 15 Proc. Zuckergehalt.

Aus 100 Ctr. Zuckerrohr erhält man durch dreifache Abpressung etwa 75 Proc. Originalsaft. Der Originalsaft hat bei Annahme von 11 Proc. Zellensubstanz im Rohr 16,85 Proc. Zucker. In 75 Proc. abgepressten Saftes sind mithin 12,64 Proc. Rohrzucker enthalten. Die Verluste bei der Saftreinigung und während des Verkochens werden mit 0,50 Proc. in Abrechnung gebracht. Es verbleiben in den Endproducten alsdann 12,14 Proc. Rohrzucker, welche enthalten sind in:

10,38 Ctr.	I. Product	von 96 Proc. Polarisation	entsprechen	9,97 Proc. Zucker
1,00 „	Nachproduct	„ 85 „ „	„	0,85 „ „
4,00 „	Melasse	„ 33 „ „	„	1,32 „ „
				12,14 Proc. Zucker.

Bei der Verwerthung der Producte seien die augenblicklichen Preise frei Bord Schiff Cuba-Hafen zu Grunde gelegt.

Für 10,38 Ctr.	I. Product	96 Proc. Polarisation	wird erzielt	74,74 Mk.
„ 1,00 „	Nachproduct	85 „ „	„ „	5,70 „
„ 4,00 „	Melasse	33 „ „	„ „	2,00 „
			in Summa =	82,44 Mk.

Die eigenen Herstellungskosten von 100 Ctr. Rohr, Feldarbeit und Transport zur Fabrik kosten niedrig gerechnet bei guter Durchschnittsernte	50,00 Mk.
Die Verarbeitungsspesen einschl. Versicherung, Transport des Zuckers u. s. w. jedoch ohne Abschreibungen stellten sich nach dem vorliegenden dreijährigen Durchschnitt einer Musterfarm in Britisch-Guyana auf	30,36 „
in Summa	80,36 Mk.

oder unter den oben geschilderten sehr günstigen Verhältnissen bleibt ein Ueberschuss von etwa 2 Pfg. für 1 Ctr. Rohr.

Hiergegen stellt sich die Verwerthung von 100 Ctr. Zuckerrüben bei zu Grundelegung eines Campagne-Durchschnitts von 15,5 Proc. Zuckergehalt folgendermaassen.

Aus 100 Ctr. Rüben von 15,5 Proc. Zuckergehalt werden erzielt:

13,65 Ctr.	I. Product	von 94,5 Proc. Polarisation	entspr. 88 Rend. =	12,99 Mk.
1,00 „	Nachproduct	„ 91 „ „	„ „	0,91 „
1,6 „	Melasse	„ 50 „ „	„ „	0,80 „
				14,70 Mk.

Pfeifer verwerthet den Zucker frei Bord Hamburg:

13,65 Ctr. I. Product 94,5 Proc. Polarisation 88 Rend. à 6,60 =	90,09 Mk.
1,00 „ Nachproduct 91 „ „ 79 „ à 5,20 =	5,20 „
	95,29 Mk.
Hierzu 1,6 Ctr. Melasse à 1,50 =	2,40 „
10 Ctr. Schnitzel à 15 Pfg. =	1,50 „
Summa =	99,19 Mk.

Herstellungskosten für 100 Ctr. Rüben frei Fabrik seien . . .	85,00 Mk.
Verarbeitungsspesen excl. Abschreibung	35,00 „
Verfracht Hamburg für Zucker-Assecuranz u. s. w.	8,79 „
	128,79 Mk.
ab obige	99,19 „
ergibt sich für 1 Ctr. Rüben ein Verlust von	29,60 Mk.
Schlagen wir zu obigen	99,19 „
die Export-Bonification von	18,31 „
so erhalten wir	117,50 Mk.
und es bleibt für 110 Ctr. Rüben ein Verlust von	11,29 Mk.
oder für 1 Ctr. Rüben von	11,29 Mk.

für welche der Cartellnutzen beansprucht werden muss.

Auf der einen Seite zeigt die intensiv betriebene Rohrzuckerindustrie ohne Staatshilfe ihre Existenzfähigkeit, auf der anderen erweist sich, dass die Rübenzuckerindustrie mit dem heutigen Zollschutz allein nicht mehr bestehen kann, vielmehr auf die Selbsthilfe des Cartells verwiesen wird. — Auf Java herrschen die günstigsten Verhältnisse für Anbau und Ausbeute. Die Möglichkeit, ja Wahrscheinlichkeit, dass mit Hilfe amerikanischen Capitals und der Firma Heckmann noch günstigere Resultate erzielt werden, ist nicht in Abrede zu stellen. Es liegt also in Zukunft eine Gefahr vor, zum Theil ist sie jetzt schon vorhanden. Sollte England unsere Schutzzölle mit Prohibitiv-Zöllen beantworten, dann ist für die deutschen Zuckerproducenten nur so lange der englische Markt offen, als die Colonien nicht genug liefern könnten. Tritt aber dieser Fall ein, dann wird die deutsche Zuckerindustrie völlig vom englischen Markte verdrängt.

Rohrzuckerfabrikation auf Portorico beschreibt O. John (D. Zucker. 1902 Nr. 25). Vergleicht man darnach die Ergebnisse einer mittleren Rohrzuckercentrale auf Portorico mit denjenigen der Rübenzuckerfabrikation im Allgemeinen, so muss man bei unparteiischer Beurtheilung zugeben, dass die Rohrzuckerfabrikation finanziell der Rübenzuckerfabrikation entschieden überlegen ist.

Die Productionsverhältnisse des Zuckerrohres bespricht eingehend F. Strohmer (Oesterr. Zucker. 1902, Sonderabdr.).

Darnach ergibt sich, dass z. B. in Cuba gegenwärtig 1 t Zucker an den Hafen gelegt mit 114,4 bei eigenem Rohrbau und mit 120 bis 169,6 Mk. bei Kaufrohr erzeugt werden kann. Ferner dass in Java schon i. J. 1889 1 hk Zucker mit weniger als 10 fl. holländisch hergestellt werden konnte. Der unter dem Einfluss ihrer ausgezeichneten Versuchsstationen rüstig vorwärtsschreitenden javanischen Landwirthschaft ist es gelungen, unter allen Zuckerrohrbau treibenden Ländern pro Flächeninhalt die grösste Menge Zucker zu produciren, und im Verein mit moderner Fabrikstechnik die Ausbeute aus dem Rohr, welche im Allgemeinen 6 bis 10 Proc. beträgt, dort bis auf 12 Proc. zu steigern. Ein verlässlicher, in der javanischen Zuckerindustrie stehender ausgezeichneter Zuckertechniker führt sogar als Ausbeute einer mit Diffusion arbeitenden Rohrzuckerfabrik 13,5 Proc. und für eine Rohrmühle 13,9 Proc. an. Da in Java unter Umständen von 1 ha 150 hk Zucker geerntet werden können, so können unter diesen günstigen Umständen dort 100 k 97,5 Proc. polarisirender Zucker franco Schiff mit 5,50 fl. holländisch geliefert werden. Wenn auch nicht im Allgemeinen, so kann demnach die coloniale Zuckerindustrie bereits heute Zucker schon vielfach billiger produciren als die Rübenzuckerindustrie. Hierzu kommt noch der Umstand, dass Colonialrohzucker von 97 bis 98 Proc. Polarisation im Gegensatz zu Rübenrohzucker gleichen Gehaltes direct consumfähig ist, ferner das Vorurtheil, das noch in vielen Kreisen herrscht, dass nämlich Rohrzuckerraffinade besser im Geschmack als Rübenzuckerraffinade sein soll, weshalb erstere auch leichter höher bezahlt wird als letztere; findet ja gegenwärtig noch im Wiener Detailhandel Colonialzuckerraffinade bei einem Preise von 2 Kronen für 1 k seine Abnehmer. Darnach wird also die Zeit kommen, in welcher der Rohrzucker den Consum des Rübenzuckers nicht nur auf die Productionsgebiete des letzteren beschränken, sondern demselben selbst hier ernste Concurrenz bereiten wird. Diese Zeit wird kommen mit oder ohne Brüsseler Convention; mit letzterer freilich rascher, und für die Rübenzuckerindustrie verhängnissvoller als ohne dieselbe.

Maiszucker. Nach Stewart (D. Zucker. 1902, 1029) wurde bereits vor Jahren die Aufmerksamkeit der Fachkreise auf die Möglichkeit gelenkt, durch geeignete Behandlung der Maisähre vor ihrer Reife die Entwickelung der Pflanze derartig zu verändern, dass dieselbe, anstatt das Maiskorn zur Reife zu bringen, durch verlängertes Wachsthum ein Rohr erzeugt, dessen Saft sich durch hohen Zuckergehalt auszeichnet, das Maisrohr in ein Zuckerrohr umzubilden. Nun theilt Stewart mit, dass in den vergangenen Jahren in den verschiedensten Gegenden der Vereinigten Staaten praktische Anbauversuche mit Maiszuckerrohr unternommen worden sind, die ein überraschendes Resultat geliefert haben und begründete Aussicht auf die Entwickelung eines neuen Industriezweiges eröffnen.

Invertzuckersirup. P. Wendeler (D. Zucker. 1902, 1390) versuchte klarbleibende Sirupe durch Erhitzen invertirter Zuckerlösungen

zu erzielen. Es ist für ihr dauerndes Blankbleiben nöthig, dass Invertzucker (nach der Inversionsmethode bestimmt) und „inactiver" Zucker zu etwa gleichen Theilen vorhanden sind, dass also die Bildung von optisch inactiven Entwässerungsproducten eine ziemlich weitgehende sein muss.

Mehl und Brot.

Zum Nachweis von Kornrade in Mehl werden nach L. Medicus und H. Kober (Z. Unters. 1902, 1077) 20 g des mit Petroläther extrahirten Mehles mit einer aus 80 g Chloroform und 20 g Alkohol bestehenden Mischung unter Erhitzen ausgezogen. Die noch heisse Lösung filtrirt man rasch unter Verwendung der Luftpumpe, dampft das Filtrat ein, nimmt den Rückstand mit wenig heissem Wasser auf, filtrirt und dampft abermals ein. Der so erhaltene Eindampfrückstand zeigt auf Zusatz einiger Tropfen conc. Schwefelsäure bei kornradesamenhaltigem Mehle erst eine gelbe, dann eine braunrothe Färbung, während reines Weizenmehl bei dieser Behandlung 2 Std. lang farblos bleibt. Die zum Nachweise von Mutterkorn im Mehle vorgeschlagene Reaction, nach welcher ein mit Aether und verdünnter Schwefelsäure behandeltes Mehl einen Auszug gibt, der bei Gegenwart von Mutterkorn eine Lösung von Natriumbicarbonat violett färbt, tritt auch bei Gegenwart von Kornrade ein. Nach K. B. Lehmann sind schon 0,5 Proc. Kornrade im Mehle schädlich.

Backfähigkeit des Weizenmehles. Nach A. Maurizio (Landw. Jahrb. 31, 179) genügt das Auswaschen des Klebers und die Bestimmung seiner Backfähigkeit und Steigkraft durch Backen im Aleurometer, Backofen, Oelbade u. s. w. nicht zur Beurtheilung der Backfähigkeit. Im Allgemeinen entspricht zwar der grösseren Menge des Klebers ein grösseres Brotvolumen, entscheidend ist nur die Beschaffenheit des Klebers. Das Volumen des gegohrenen Teiges und des fertigen Brotes hängt nicht ab von der Menge der durch die Hefe erzeugten Kohlensäure, sondern von der wechselnden Fähigkeit der Teigmassen, verschiedene Gasmengen so lange eingeschlossen zu halten, bis der Kleber gerinnt. Geringe Mehle erleiden schon während der Gährung, bessere Mehle erst beim Backen Gasverluste. Es wäre von Vortheil, wenn man die ersteren daran hindern könnte, während andererseits das Brotvolumen ein gewisses Maximum nicht überschreiten darf, ohne die Qualität zu beeinträchtigen. Der gegohrene Teig verschiedener Mehle gibt zwar eine Abstufung der Volumina. Die Unterschiede sind aber viel kleiner als diejenigen der Brötchen gleicher Mehle, und der Gährversuch kann nicht den Backversuch ersetzen; auch laufen die Volumina des Teiges nicht parallel mit denjenigen der Brötchen. Das spec. Gew. des Brotes ist ein geeignetes Mittel zur Erkennung der Backfähigkeit des Mehles und der Körner. Producte bester Qualität haben ein spec. Gew. von 0,23 bis 0,28, mittlerer Qualität bis 0,35, geringer Qualität 0,46 und mehr.

Zur Prüfung des Mehles auf Backfähigkeit ist nach G. Barth (Z. Unters. 1902, 449) der Artopton genannte Apparat von Sellnick nicht geeignet. Besser ist die Bestimmung des nassen und trockenen Klebers, welcher in bekannter Weise durch Auskneten des aus 25 g Mehl und etwa 12 cc Wasser erhaltenen Teiges mit Wasser gewonnen wird. Nach Wägung des mit der Hand abgepressten feuchten Klebers übergiesst man den letzteren mit Alkohol, um das Wasser zu entfernen, lässt die Mischung 24 Stunden stehen, verdampft hierauf die Alkoholwassermischung auf dem Wasserbade und wägt nach 6stündigem Trocknen bei 100 bis 104°. Nach diesen Versuchen stehen unter 7 Weizenproben der bayerische und der Saxonska-Weizen mit 28,8 bez. 27,6 Proc. feuchtem Kleber und 9,1 bez. 9,46 Proc. trockenem Kleber an der Spitze, während sich der englische Weizen mit 24,8 Proc. feuchtem und 8,36 Proc. trockenem Kleber als minderwerthig erweist. Ferner bestehen Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften der Körner und der Backfähigkeit des aus diesen gewonnenen Mehles, d. h. einem glasigem Korne entspricht im Allgemeinen eine gute Backfähigkeit.

Zur Beurtheilung des Weizenmehles ist nach K. Komers (Z. landw. Oesterr. 1902, 1225) der Backversuch im Laboratorium der einzig mögliche, den praktischen Bedürfnissen entsprechende Weg. Die von der wirklichen Brauchbarkeit der Mehle abweichenden Ergebnisse der Mehrzahl der bisherigen Backmethoden ist in dem unrichtigen Principe derselben begründet. Bei Backversuchen muss stets von gleicher Teigconsistenz ausgegangen werden, und die Backfähigkeit ist auf eine bestimmte Menge Mehl zu beziehen. Die gebräuchlichen Gährmittel, wie Presshefe und Backpulper, sind mit Rücksicht auf die mit ihrer Verwendung verbundenen Fehler, unter Verwerthung der Buchner-schen Entdeckung, betreffend die alkoholische Gährung, mit Vortheil durch die sterile Dauerhefe (Zymin) zu ersetzen.

Mehlteiggährung. Nach W. Holliger sind in spontan gährendem, aus Mehl und Wasser bereitetem Teige in der Regel zwei gasbildende Bakterienarten thätig. Die eine, farblose Colonien bildend, ist identisch mit dem Bacterium levans, die andere, gelbe Colonien bildend, vorläufig als neu zu betrachten. Bei der durch Sauerteig oder Presshefe eingeleiteten Gährung des Teiges spielen gasbildende Bakterien weder bezüglich des Aufgehens, noch sonstwie eine Rolle. Das Aufgehen ist ausschliesslich auf die durch die Hefe hervorgerufene alkoholische Gährung, d. h. auf die dabei entstehende Kohlensäure, zurückzuführen. Die in jedem Sauerteige in ungeheurer Zahl sich findenden Bakterien sind kräftige Milchsäurebildner, welche die bei der Vermehrung des Teiges durch Mehl und Wasser zugeführten Bakterien in kürzester Zeit vernichten. Verschont bleiben nur Bact. lactis acidi Leichm. und dessen nächste Verwandte; diese sind eben selbst Milchsäurebildner und gehören mit den specifischen Stäbchen des Sauerteiges in dieselbe Gruppe der echten Milchsäurebakterien, dadurch gekennzeichnet, dass ihre Ver-

treter aus Zucker keine Gase und überhaupt neben Milchsäure andere Producte in nennenswerther Menge nicht bilden. Die specifischen Bakterien des Sauerteiges gehören der Untergruppe der langstäbchenförmigen Milchsäurebakterien an und stehen dem Bac. acidificans longissimus Lafar nahe. Stäbchen gleicher Art fanden sich auch in grosser Menge in allen darauf untersuchten Presshefeteigen. Zwischen Sauerteig und Presshefeteig besteht bezüglich der bei der Gährung betheiligten Organismen kein Unterschied. In beiden ist die Hefe das ausschliesslich lockernde Agens; in beiden beginnt schon gleichzeitig mit der Vermehrung und Thätigkeit der Hefe auch eine Vermehrung der Milchsäurebakterien. Ob viel oder wenig Säure in das Brot gelangt, hängt ganz von der Behandlung des Teiges, speciell von der Dauer der Teiggährung ab. — Der Hefe allein fällt die Aufgabe zu, durch Entwickelung von Kohlensäure und Alkohol die Masse des Teiges zu lockern, das Volumen zu vergrössern. Die Milchsäurebakterien sorgen dafür, dass die alkoholische Gährung nicht von unangenehmen Nebengährungen (z. B. durch Buttersäurebakterien oder Bakterien der Coli-Gruppe) begleitet wird.

Zur Herstellung von Brotteig wird nach W. S. Corby (D. R. P. Nr. 128 724) ein mit Hefe angemachter Teig in einem geschlossenen, aber der Luft zugänglichen Gefäss mit Rührwerk derart schnell durchgemischt, dass der Teig dabei durch die Rührstangen an die Gefässwandungen geschleudert, wieder aufgefangen und in Stränge und dünne Blätter ausgezogen wird. Diese werden mit der Hauptmasse wieder vereinigt, wobei sie Luft einschliessen, so dass sich eine grosse Menge Luft gleichmässig in dem Teig vertheilt, während das Wasser und die Hefe sich ebenfalls sehr fein und gleichmässig in der Masse ausbreiten. Die Einführung der Luft erfolgt entweder als Pressluft oder mittels eines gewöhnlichen Stromes von gekühlter Luft. Zum Umrühren des Teiges wird ein Rührwerk mit an den Enden gebogenen Schaufeln verwendet.

Um Gebäck einige Tage frisch zu erhalten, wird nach G. Buchwaldt (D. R. P. Nr. 132 704) dem Backpulver oder dem mit Hefe zubereiteten Teig, neben den bekannten Zusätzen, wie Pflanzenöl und Alkohol, Glycerin zugesetzt.

Zur Herstellung von kohlenhydratarmem Gebäck wird nach W. Lehrke (D. R. P. Nr. 127 701) Käsequark mit einem Ammoniaksalz (Ammoniumcarbonat, Ammoniumbicarbonat) behandelt, das erhaltene wasserlösliche Product zu Kleie, Schrot o. dgl. gesetzt, und die Mischung verbacken.

Nachweis von Tropäolin in Eierteigwaaren besprechen Schmitz-Dumont und G. Popp (Z. öffentl. 1902, 424).

Nährmittel aus Pflanzenproteïn. Nach M. Wintgen (Z. Unters. 1902, 289) sind Roborat, Aleuronat neu und Energin Nährmittel, von denen Roborat und Aleuronat aus Weizen, Energin aus Reis gewonnen werden, fast geruch- und geschmacklos und in Wasser nur wenig löslich. Unter den drei Eiweisspräparaten vermag Roborat am meisten Wasser aufzunehmen, d. h. auf 100 g = 265 g,

während 100 g Aleuronat 155 g Wasser und 100 g Energin nur 90 g Wasser aufnehmen. In allen drei Nährmitteln konnte Stärke nachgewiesen werden, viel im Roborat und Aleuronat, wenig im Energin. Die mit Weizenmehl unter Zusatz von je 10 Proc. des einzelnen Eiweisspräparates, sowie mit reinem Weizenmehl ausgeführten Backversuche zeigten, dass das Roborat-Gebäck stets das lockerste war, dann folgten das reine Weizenbrot und erst an dritter und vierter Stelle die unter Zusatz von Aleuronat bez. Energin hergestellten Gebäcke. Die quantitative Prüfung der drei Nährmittel ergab:

	Wasser Proc.	Rohproteïn Proc.	Aetherextract Proc.	Stärke Proc.	Rohfaser Proc.	Asche Proc.
Roborat . .	10.65	79,18	4,15	4,43	0,19	1,34
Aleuronat, neu	7,24	80,81	5,63	6,05	0,26	1,18
Energin . .	9,09	83,75	4,54	0,67	0,27	1,03

Hiernach weicht der gefundene Gehalt an Proteïn von Roborat und Aleuronat nicht unerheblich von den Angaben ab, welche die Fabrikanten über ihre Präparate machen. Da die Fettbestimmung durch Extraction der Präparate mit Aether zu niedrige Resultate liefert, so wurden die Nährmittel in conc. Salzsäure gelöst und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Nach einem mit Pepsin-Salzsäure ausgeführten künstlichen Verdauungsversuch blieben von dem Roborat 7,5 Proc., von dem Aleuronat 3,7 Proc. und von dem Energin 6 Proc. unverdaut. Die Ausnutzungsversuche wurden in 4tägigen Perioden bei je zwei Versuchspersonen durchgeführt, wobei die Nährmittel mit Reisbrei, der mit Butter und Zucker zubereitet war, gegeben wurden. Unter Berücksichtigung des unverdaulichen Proteïns des Reis betrug die Ausnutzung des Proteïns bei dem Roborat 92,84 Proc., bei dem Energin 97,82 Proc. und bei dem Aleuronat 98,75 Proc. Darnach sind Roborat, Aleuronat neu und Energin als sehr proteïnreiche Nährmittel zu bezeichnen, deren Proteïngehalt erheblich höher ist, als derjenige der meisten Milcheiweisspräparate; andererseits übertreffen diese Nährmittel das Tropon in Bezug auf Verdaulichkeit. In Folge ihrer physikalischen Beschaffenheit eignen sich die drei Nährpräparate als Zusatz für die verschiedensten Speisen. Als Ersatz für Fleisch werden diese Präparate trotz des niedrigeren Preises nie in Frage kommen, da ihnen der Geschmack fehlt.

Milch, Butter, Käse.

Sterilisirapparate für Milch von J. Fliegel (D. R. P. Nr. 127382 u. 132943), — E. Ahlborn (D. R. P. Nr. 132513 u. 134526), — H. Labranche (D. R. P. Nr. 130050), — Rubens u. Zühlke (D. R. P. Nr. 135577), — H. Laessig (D. R. P. Nr. 133497), — P. Beck (D. R. P. Nr. 126131). — Kindermilch nach A. Schleissner (D. R. P. Nr. 127181).

Zur Herstellung von Trockenmilch wird nach Nährmittelindustrie (D. R. P. Nr. 132434 u. 135349) Milch vor dem

Eindicken auf die Coagulationstemperatur des Albumins bez. Lactoglobulins (70 bis 71°) erhitzt. Das Verfahren kann auch in der Weise ausgeführt werden, dass man die Vollmilch in Rahm und Magermilch trennt, jedes für sich oder nur den Rahm auf jene Coagulationstemperatur erhitzt und hierauf die Bestandtheile, nachdem sie bei etwa 37° eingedampft worden sind, wieder mit einander vereinigt.

Herstellung eines dem Fleischextract ähnlichen Milchextracts. Nach O. Mierisch (D. R. P. Nr. 129 505) wird aus möglichst fettfreier Magermilch das Caseïn abgeschieden und das Filtrat durch Zusatz eines Alkalis bis zur schwach sauren Reaction abgestumpft. Nachdem die Flüssigkeit eingedampft ist, wird sie mit Formaldehyd versetzt und in gekühlten Krystallisirkästen bei Seite gestellt. Nach beendeter Krystallisation scheidet man die gebildeten Milchzuckerkrystalle mittels Centrifuge ab, kocht die aus letzterer ablaufende Flüssigkeit kräftig auf und centrifugirt wieder. Die nach wiederholtem, unter jedesmaligem Zusatz von Formaldehyd erfolgtem Eindampfen gewonnene Flüssigkeit wird schliesslich erhitzt, schwach alkalisch gemacht und filtrirt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 129 506 u. 135 243) werden Fleischtheile mit der Molke ausgezogen. Formaldehyd kann durch andere Stoffe ersetzt werden.

Sterilisiren der Milch nach Kullmann (C. Bakt. 1902, 658) wird bei dem Verfahren von Gerber unter ständigem Schütteln die Temperatur 1 Stunde lang auf 65 bis 70° gehalten. Dass diese Temperatur nicht überschritten und die bei höherer eintretende Veränderung der Milch nicht erfolgt ist, lässt sich durch die Guajak-Wasserstoffsuperoxyd-Probe controliren. Die Gleichmässigkeit der Erhitzung wird durch das Schütteln bedingt. Die nach dem Verfahren pasteurisirte Milch hält sich im Eisschranke 3 Tage lang bakteriell unverändert. In der geringen Zahl überlebender Keime wurden pathogene nicht gefunden.

Bestimmen des Fettgehaltes der Milch durch Prüfen der Farbentönung einer Milchschicht. Das Verfahren von A. Bernstein (D. R. P. Nr. 135 059) unterscheidet sich von den bekannten dieser Art dadurch, dass zur vorhergehenden Lösung des störenden Caseïns solche Mittel angewendet werden, welche den Milchzucker nicht bräunen, also besonders Säuren, wie Essigsäure.

Die refractometrische Fettbestimmung in Milch nach Wollny ist nach S. Hals (Milchzg. 1902, 433) brauchbar.

Boraxzusatz zu Milch hemmt nach A. Richter (Arch. Hygiene 43, 151) die Entwickelung der meisten Bakterien.

Der Erreger der schleimigen Milch bewirkt nach Th. Gruber (C. Bakt. 9, 785) die in kurzer Zeit auftretende Schleimbildung der Milch, die dann in sehr lange Fäden ausgezogen werden kann; die anfänglich alkalische, später saure Reaction der Milch; die sehr bald auftretende Verflüssigung von 15proc. Gelatine. Ferner das charakte-

ristische Aussehen der Gelatineplattencolonien, nämlich nach 3 Tagen unterhalb einer rundlichen Verflüssigung kleine, höchstens $^{1}/_{4}$ mm im Durchmesser fassende weissliche Tiefencolonien, sehr zähe und compact, mit grobkörnigem, blattartig ausgelapptem, manchmal moosartig verzweigtem und durchsichtigem Rande.

Seifige Milch wird nach W. Eichholz (C. Bakt. 1902, 631) durch Bacterium sapolacticum erzeugt.

Conservirung der Milch mit Wasserstoffsuperoxyd ist nach A. Rosam (C. Bakt. 1902, 739) schwierig.

Milchfiltration. O. Kröhnke (Milchzg. 1902 Nr. 6) wendet sich gegen W. Dunbar und R. Weil.

Zur Herstellung einer Fettmilchconserve werden nach A. Sauer (D. R. P. Nr. 133 841) Milch, gekochtes Butterfett und Zucker im Vacuum bei einer Temperatur von 35 bis 40° eingedampft.

Zerlegung von Milch in Caseïn und entkäste Molke mittels Kohlensäure. Nach S. Szekely (D. R. P. Nr. 126 423) wird süsse Vollmilch, süsser Rahm, süsse Mager- oder Buttermilch dadurch in Caseïn und entkäste Molke zerlegt, dass man in die in Druckgefässen befindliche, auf über 30° (am besten 70 bis 100°) erwärmte Milch unter starkem Druck so viel Kohlensäure einleitet, bis nach kräftigem Schütteln oder Umrühren der Käsestoff völlig ausfällt.

Herstellung von Eiweisspräparaten aus Bruch. Nach H. Lässig (D. R. P. Nr. 134 299) werden dem Bruch, d. h. den aus Milch durch Lab ausgefüllten Eiweissstoffen, kalkentziehende Mittel (Säuren, saure Salze) in solchen Mengen zugesetzt, dass nach erfolgter Reaction das Endproduct annähernd neutrale Reaction zeigt. Als Säure bez. wie eine Säure wirkenden Stoff verwendet man zweckmässig Milchsäure, Milchzucker, Zucker, Glycerin, Quark, für sich oder in beliebiger Mischung mit einander.

Gewinnung von Butter unmittelbar aus Milch. Nach G. Mechel (D. R. P. Nr. 126 289) wird die Milch, welche verbuttert werden soll, zuerst fein zerstäubt und hierauf wieder vereinigt. Die wieder vereinigte Milch wird in eine Schleudertrommel gebracht, um die Fetttheile aus ihr abzuscheiden, ohne dass vorher eine Ausscheidung des Rahmes erfolgt.

Die Milchschleudertrommel von J. Friedrich (D. R. P. Nr. 131 285) besitzt mehrere um einander oder schneckenartig in einander laufende kegelige Zwischenräume, die an ihrer Grundfläche oder am Boden geschlossen, im Uebrigen aber nur am Boden an möglichst versetzt liegenden Stellen mit einer Oeffnung für den Austritt der Magermilch und an ihrer Spitze mit einer in der Rahmzone liegenden Oeffnung für die Rahmtheilchen versehen sind.

Herstellung von Butter. Nach C. Taylor (D. R. P. Nr. 127 692) wird Butter dadurch hergestellt, dass Rahm in Schichten auf aufsaugungsfähiges Papier (vortheilhaft Löschpapier) aufgetragen

wird. Das Letztere saugt die nicht fettigen Bestandtheile des Rahmes auf und lässt die Butter auf der Oberfläche zurück (?).

Herstellung von Margarine unter Zusatz des aus Naturbutter gewonnenen Gemisches flüchtiger Fettsäuren. Um nach M. Poppe (D. R. P. Nr. 128 729) der Margarine das Aroma und den Geschmack guter Naturbutter zu ertheilen, wird derselben ein fettsäurehaltiges Product zugesetzt. Dasselbe wird in der Weise erhalten, dass man Butter verseift und aus der erhaltenen Seife die Fettsäuren mittels verdünnter Säuren in Freiheit setzt. Aus diesem Gemisch werden die flüchtigen Fettsäuren durch Destillation im Vacuum bei möglichst niederer Temperatur (50 bis 60°) isolirt.

Herstellung von Margarine mittels Wachs. Um nach A. Pellerin (D. R. P. Nr. 124 410) der Margarine das Aussehen und die Consistenz der Naturbutter zu verleihen, setzt man den als Rohmaterial für die Herstellung von Margarine dienenden Fettstoffen in geschmolzenem Zustande pflanzliches oder thierisches Wachs zu.

Knetmaschine für Margarine oder Butter nach A. Reibel (D. R. P. Nr. 128 646).

Herstellung haltbarer, stickstofffreier Kunstbutter (Margarine) u. dgl.. Nach J. Neudörfer (D. R. P. Nr. 135 081) werden Oleomargarine oder anderen Fetten bez. Gemischen aus diesen Fettstoffen die durch directe Destillation der Milch oder der Milchproducte mittels Wasserdampfes gewonnenen, flüchtigen Stoffe zugesetzt. Zur Verstärkung der Wirkung werden dem Milchdestillat noch Butyraldehyd, Isobutyraldehyd und Capronaldehyd zugesetzt, oder es wird lediglich ein Gemisch dieser letzteren auf synthetischem Weg hergestellten Stoffe den obenerwähnten Fetten zugesetzt.

Herstellung von Margarine, welche beim Braten das der Naturbutter eigenthümliche Brataroma entwickelt. Nach J. Sprinz (D. R. P. Nr. 127 376) enthält Vollmilch eine allerdings nicht constante, sondern von der Art der Fütterung abhängige Menge Cholesterin, das als fettähnliche oder im Fett lösliche Substanz beim Buttern in die Butter übergeht. Bei der sauren Gährung der Milch wird ein Theil dieses Alkohols durch die entstehenden Säuren Milch- und Bernsteinsäure in den betreffenden Ester übergeführt. Beim Buttern der sauren Milch gehen auch diese Ester in die Butter über. Da beim Erhitzen der Butter durch das in derselben enthaltene Wasser die Temperatur anfangs keine sehr hohe ist, zersetzen sich diese Ester noch nicht, sondern verflüchtigen sich nur und verbreiten dadurch das sogenannte Brataroma. Als ein Mangel der Kunstbutter wird es empfunden, dass, falls diese aus abgerahmter Milch hergestellt wird, darin gar kein Cholesterin bez. dessen Ester vorhanden sind; bei der Verwendung von Vollmilch bez. Sahne besteht nur ein entsprechend geringer Theil aus diesen Körpern. Um nun diesen Mangel zu beseitigen und der Kunstbutter den Bratengeruch der natürlichen Butter zu verleihen, wird der zur Margarinefabrikation dienenden Milch Cholesterin bez. Cholesterinester zugesetzt.

Das Ranzigwerden der Butter geschieht nach O. Jensen (C. Bakt. 1902, 11 u. 406) nur unter der Einwirkung gewisser Mikroorganismen, welche der Luft bedürfen. Es empfiehlt sich daher, Butter möglichst luftdicht zu verpacken und den Stücken möglichst kleine Oberfläche (Würfelform) zu geben. Die betheiligten Organismen sind unter gewöhnlichen Umständen Oidium lactis, Cladosporium butyri, Bacillus [illegible]uorescens liquefaciens, zuweilen auch Bacillus prodigiosus; alle spalten [illegible]s Butterfett. Die flüchtigen Fettsäuren werden anfangs durch die [illegible]kterien, später durch das Zusammenwirken der beiden Schimmelpilze [illegible]bildet; durch solches Zusammenwirken entstehen auch die Buttersäure[illegible]er. Durch Kochsalz kann man die Bildung der flüchtigen Fettsäuren, [illegible]ch Milchzucker die Esterbildung einschränken. Die Infection erfolgt [illegible]r Wahrscheinlichkeit nach durch Wasser und Luft, mit denen man d[illegible]er Rahm und Butter möglichst wenig in Berührung bringen soll. D[illegible]ch Ansäuern des Rahmes wird die Gefahr durch die Wasserinfection v[illegible]indert, doch muss man wirkliche Reinculturen der Milchsäurefe[illegible]nte verwenden. Durch Pasteurisirung des Rahmes bei 85° zerst[illegible]man alle für die Haltbarkeit der Butter schädlichen Mikroorganismen. Be[illegible] Kühlen besteht aber die Gefahr der Luftinfection, beim Waschen de[illegible]utter mit ungekochtem Wasser die der Wasserinfection. Um sicher zu[illegible]en, muss man den pasteurisirten Rahm in geschlossenen, von ste[illegible]sirter Luft durchströmten Kühlern abkühlen, die Rahmtonne immer gu[illegible]deckt halten und die Butter nur mit ausgekochtem Wasser beha[illegible]n.

[illegible]ur Bestimmung der Borsäure in Margarine schüttelt A. [illegible]ythien (Z. Unters. 1902, 764) die Probe mit Wasser aus und titr[illegible]mit $^1/_{10}$ Normallauge.

[illegible]utter aus der Milch einzelner Kühe gibt nach P. Be[illegible]end (Z. Unters. 1902, 689) zuweilen sehr niedrige Meissl'sche Za[illegible], sehr oft nur 18 bis 25.

[illegible]ewinnung von reinem Caseïn aus entrahmter Milch. Na[illegible]J. R. Hatmaker (D. R. P. Nr. 135 350) wird das aus der Milch du[illegible] Schwefelsäure ausgefällte Product, nachdem es in bekannter Weise vo[illegible]er Flüssigkeit getrennt und ausgewaschen worden ist, in Alkali ge[illegible] und hierauf aus dieser Lösung das Caseïn mittels Essigsäure abg[illegible]ieden.

Gewinnung von thunlichst fettfreiem Caseïn aus [illegible]germilch. Nach O. Mierisch (D. R. P. Nr. 135 745) wird aus [illegible]alkalisch gemachten, zweckmässig angewärmten Magermilch durch [illegible]trifugiren der Rest des Fettes abgeschieden und hierauf das Caseïn [illegible]der üblichen Weise mittels Säuren ausgefällt.

Herstellung eines Nahrungsmittels aus Molke. [illegible]ach F. J. v. Mering (D. R. P. Nr. 134 186) erfolgt Sterilisiren [illegible]nd Eindampfen der Molke nach Zusatz von Voll- oder Magermilch, [illegible]elche das Gerinnen des in der Molke enthaltenen Eiweisses verhindert.

Reif- und Haltbarmachen von Käse. Nach W. Veth (D. R. P. Nr. 132 159) wird der aus Milch oder Quark hergestellte Käse mit Käsepilzen inficirt und in einem Kessel etwa 20 bis 60 Minuten lang der Einwirkung einer feuchtwarmen Luft von 40 bis 80° und darauf ebenso lange der Wirkung einer abgekühlten Luft von 0 bis 10° ausgesetzt.

Käsereifung. Nach Versuchen von E. v. Freudenreich (C. Bakt. 1902, 705) kommt ohne Milchsäurefermente keine Reifung zu Stande. Bacillus nobilis entwickelt sich, in Sporenform zugesetzt, überhaupt nicht, frisch zugesetzt bei Gegenwart der Milchsäurefermente auch nicht. Wo diese fehlen, und in Folge dessen die frisch zugesetzten Culturen zur Entwickelung gelangen, ist ihr Einfluss schädlich, indem an den überhaupt gereiften Stellen stinkende Fäulniss eintritt. Sehr wahrscheinlich ist an der Reifung auch ein verflüssigender, zu den Milchsäurebakterien gehöriger Mikrococcus betheiligt. Wenn dieser sich ungehindert entwickeln kann, macht er die Käse bitter. In der Praxis verschwindet er aber ziemlich schnell unter der Concurrenz der übrigen Milchsäurefermente.

Das Reifen von Weichkäsen untersuchte St. Epstein (Arch. Hygiene 43, 1; 45, 354). Camembert-Käse enthält ein peptonisirendes Kurzstäbchen und einen Milchsäure bildenden Coccus. Das peptonisirende Stäbchen fand sich vorzugsweise in der oberflächlichen schmierigen Schicht, in der allein auch die anderen Arten beobachtet werden konnten. In der dann folgenden speckigen Schicht fanden sich nach der Oberfläche zu noch reichlich dieselben Stäbchen, die nach innen zu abnahmen, während zugleich die Säurebakterien auftraten; diese finden sich allein und reichlich im weissen Kern. Gleichzeitig wechselt die Reaction von der alkalischeu der Oberfläche über die schwach alkalische bis neutrale der Speckschicht zur sauren des Kernes. In steril gefälltem Paracaseïn bewirkte die hier isolirte Art der Milchsäurebakterien allein nur geringe feine Lochung der Masse, die weiss blieb und keinen besonderen Geruch und. Geschmack zeigte. Das peptonisirende Bacterium allein bewirkte starke Peptonisirung der Oberfläche, ohne dass die Reifung nach innen weit vorschritt. Geruch und Geschmack erinnerten an Camembert-Käse, waren aber nicht ganz gleichartig. Wurden nun beide Arten gemeinsam verimpft, so trat sofort ziemlich gleichartige Vertheilung der Bakterien durch die ganze Masse ein. Nach der Reifung war aber die Vertheilung wie vorher erwähnt. Die Käse zeigten schon bei geringer Dicke der Reifungsschicht durchaus den Geruch und Geschmack von erstklassigem Camembert-Käse. Es ist also zu dessen Herstellung das Zusammenwirken von zwei Bakterienarten unerlässlich. — Brie-Käse enthält besonders Penicillium glaucum und P. album.

Fleisch u. dgl.

Conserviren von Fleisch. Nach H. v. Rom (D. R. P. Nr. 133 980) wird bei der Herstellung von Pökel- oder Büchsenfleisch

der Pökellake bez. dem in den Büchsen enthaltenen rohen Fleisch ein Aufguss von chinesischem Thee zugesetzt.

Herstellung von Fleischconserven u. dgl. Nach W. Manasse (D. R. P. Nr. 128121) wird das gar gemachte Fleisch in eine verdünnte Säurelösung, zweckmässig Salzsäurelösung, gelegt und, nachdem es aus derselben entfernt worden ist, in eine in einem Glase o. dgl. befindliche geklärte leimhaltige Flüssigkeit, welche eine zur annähernden Bindung der Säure genügende Menge Base (Natriumbicarbonat) enthält, eingebettet. Das erhaltene Product wird hierauf in dem Glase o. dgl. sterilisirt und letzteres nun verschlossen.

Herstellung von Nährpräparaten aus Fischen. Nach A. Danilevsky (D. R. P. Nr. 126973) werden die zerkleinerten Fische mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron behandelt. Es findet dabei hauptsächlich eine Aufweichung und nur theilweise eine chemische Veränderung der Fleischbestandtheile statt. Die Masse wird hierauf durch trockenen Dampf erhitzt, durch Siebe gepresst, auf welchen die Gräten, Schuppen, Eingeweide, Schwimmblasen u. s. w. zurückbleiben, und aus der so erhaltenen breiigen Flüssigkeit werden die eiweisshaltigen Stoffe mittels Säuren ausgeschieden. Man presst durch Leinenbeutel ab oder centrifugirt die Masse und erhält so neben dem festen Product noch eine dem Fleisch den vollen Geschmack verleihende Flüssigkeit, welche vom Fett befreit, eingedickt und getrocknet wird, worauf die Masse pulverisirt wird.

Wirkung von Salzen auf Fleisch. Kuschel (Arch. Hygiene 43, 135) hat 150 g schwere Fleischstücke in Salz eingelegt, 8 Tage bei verschiedenen Temperaturen gehalten, dann in aus dem Inneren entnommenen Proben die Aufnahme von Conservirungsmittel und den Wasserverlust bestimmt. Er fand in 100 Th. Kernsubstanz nach Verweilen bei I etwa 4°, II etwa 18°, III 37°:

	Borax	Borsäure	Natriumsulfit	Salpeter	Kochsalz
I.	1,76	3,00	5.82	8,35	15,69
II.	1,67	3,85	8,93	13,95	15,87
III.	3,53	5,14	16,26	21,45	15,45

Schwefligsaure Salze zur Fleischconservirung wirken nach H. Kionka (D. med. Wochenschr. 28, 89 u. 598) schädlich, ebenso nach A. Schulz (das. S. 685).

Gewinnung von reinen nativen Eiweissstoffen. Nach E. Merck (D. R. P. Nr. 128125) werden die Ausgangsmaterialien, z. B. thierische Organe, mit einer Thiosinaminlösung behandelt, die festen Bestandtheile von der Flüssigkeit getrennt und aus letzterer die Eiweissstoffe durch Alkohol oder Alkohol und Aether ausgefällt.

Gewinnung entfärbten Eiweisses. Nach W. Holtschmidt (D. R. P. Nr. 128124) werden die eiweisshaltigen Ausgangsmaterialien (Fischmehl, Blutmehl o. dgl.) zunächst mit Hilfe von Säuren oder Alkalien bez. als solche wirkenden Salzen von geeigneter Stärke (am besten unter Ausschluss künstlicher Erwärmung) aufgeweicht und

erst dann in bekannter Weise mit Oxydations- und Reductionsmitteln in kaltem oder lauwarmem Zustande behandelt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 129 064) wird zur Gewinnung entfärbten Eiweisses aus hornartig eingetrockneten eiweisshaltigen Materialien das Verfahren des Hauptpatentes in der Weise abgeändert, dass die erweichend und die oxydirend wirkenden Reagentien in kaltem bez. lauwarmem Zustande gleichzeitig zur Anwendung gelangen.

Abscheidung der Eiweissstoffe des Blutes in Pulverform. Nach C. Ballani (D. R. P. Nr. 134 247) wird frisches, defibrinirtes Blut mit 10 bis 15 Proc. Koch- oder Glaubersalz oder ähnlichen Salzen versetzt und das Gemisch allmählich erhitzt. Dabei wird ein Niederschlag in Form eines schwammigen Eiweisskörperbreies erhalten, welcher nach der Entwässerung und Trocknung zu Pulver zerfällt.

Herstellung eines amylolytische proteolytische Fermente, Kohlenhydrate und Eiweissstoffe enthaltenden Nährmittels. Nach M. Krause (D. R. P. Nr. 128 881) werden amylolytische und proteolytische Fermente (z. B. Diastase und Pepsin) zunächst getrennt einer mehrstündigen Einwirkung einer verdünnten organischen Säure (Citronensäure) überlassen. Hierauf vermischt man die so vorbehandelten amylolytischen Fermente mit Kohlenhydraten und setzt dann phosphorsauren Kalk, proteolytische Fermente und Eiweissstoffe zu. Das erhaltene Product wird nun schwach angesäuert bez. mit Kohlensäure imprägnirt.

Herstellung eines wasserlöslichen, im Wesentlichen aus Acidalbumin bestehenden Bluteiweisspräparates. Nach A. Diefenbach (D. R. P. Nr. 129 119) wird frisches oder getrocknetes Blut (Blutmehl) zunächst mit einer so geringen Menge Alkali, zweckmässig Alkali- oder Erdalkalihydroxyden, behandelt, dass die Bildung von Albuminaten ausgeschlossen ist, worauf aus dem erhaltenen Product die Eiweissstoffe durch starke Mineralsäuren ausgefällt werden. Man überlässt hierauf das Ganze einige Stunden der Ruhe, trennt das in dem Säureüberschuss unlösliche, zur Erzielung eines wasserlöslichen Productes genügend Säure enthaltende Acidalbumin von der Flüssigkeit und trocknet den Rückstand.

Conserven aus Pflanzen- und Fleischextract. Nach Kathreiner Nachf. (D. R. P. Nr. 132 271 u. 132 272) gelangen Theeextract und andere Pflanzenextracte (z. B. von Kaffee, Malzkaffee, Kaffeesurrogaten, Paraguaythee, Kola u. s. w.) oder Fleischextract bez. Mischungen dieser Extracte unter sich und mit Theeextract zur Anwendung.

Verarbeitung von Schlachtblut zu einem Dünge- oder Futtermittel. Nach E. Richter (D. R. P. Nr. 128 317) wird Blut, ehe es durch Erhitzen zum Gerinnen gebracht wird, mit etwa 1 Proc. einer Lösung von saurem, schwefelsaurem Natron von 36° B. versetzt, welches die Blutscheibchen härtet, indem ein Theil des Alkalis des Blutes neutralisirt wird, und welches bewirkt, dass die Blutscheibchen sich mit dem

Bluteiweiss vollständig abscheiden, so dass dann das Blutwasser klar abläuft und nicht besonders gereinigt zu werden braucht.

Fleischeinfuhr. Nach dem Schlachtvieh- und Fleischbeschaugesetze vom 30. Mai 1902 dürfen nicht in Deutschland eingeführt werden:

1. Fleisch in luftdicht verschlossenen Büchsen oder ähnlichen Gefässen, sowie Würste und sonstige Gemenge aus zerkleinertem Fleische;
2. Hundefleisch sowie zubereitetes Fleisch, welches von Pferden, Eseln, Maulthieren, Mauleseln oder anderen Thieren des Einhufergeschlechts herrührt;
3. Fleisch, welches mit einem der folgenden Stoffe oder mit einer solche Stoffe enthaltenden Zubereitung behandelt worden ist:

a) Borsäure und deren Salze,
b) Formaldehyd,
c) Alkali- und Erdalkali-Hydroxyde und -Carbonate,
d) Schweflige Säure und deren Salze sowie unterschwefligsaure Salze,
e) Fluorwasserstoff und dessen Salze,
f) Salicylsäure und deren Verbindungen,
g) Chlorsaure Salze,
h) Farbstoffe jeder Art, jedoch unbeschadet ihrer Verwendung zur Gelbfärbung der Margarine und zum Färben der Wursthüllen, sofern diese Verwendung nicht anderen Vorschriften zuwiderläuft.

Sonstige Nahrungs- und Genussmittel.

Conservirung von Eiern. Nach C. Aufsberg (D. R. P. Nr. 128 501) werden die Eier zunächst mit einer kochenden Lösung von Magnesium- und Calciumsulfat und unmittelbar darauf mit kalter Wasserglaslösung behandelt, wodurch man einerseits eine Vernichtung der anhängenden Spalt- und Schimmelpilze, andererseits einen Verschluss der Poren der Eischale bewirkt.

Zum Conserviren von Eiern werden nach B. Endler (D. R. P. Nr. 125 492) die Eier in eine aus Kochsalzlösung und Pflanzenfaserasche, vortheilhaft Torfasche, bestehende Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht gleich dem der Eier ist, eingelegt.

Verfahren zur Conservirung von Nahrungsmitteln, insbesondere von Eiern durch Ueberziehen mit eingedickter Sulfit-Celluloseablauge. Nach Bache-Wiig (D. R. P. Nr. 129 326) wird die Lauge vor der Benutzung erhitzt und eingekocht, um einerseits die flüchtigen Schwefelverbindungen zu entfernen und sie andererseits etwas dickflüssiger zu machen. Das erhaltene Product wird dann zur Conservirung von Eiern o. dgl. in der Weise benutzt, dass dieselben in die Flüssigkeit eingetaucht und so mit einem dünnen schützenden Ueberzuge versehen werden.

Conservirung von Eiern. Nach R. Schultz (D. R. P. Nr. 135 789) wird zur Herstellung des den Abschluss der Luft bewirkenden Ueberzuges geruchlose, lösliche Stärke verwendet.

Zur Conservirung von Eiern werden nach A. Lobach (D. R. P. Nr. 136 353) die Eier in genau passende Büchsen gebracht, diese hierauf luftdicht verschlossen und je nach Wunsch längere oder kürzere Zeit in kochendes Wasser eingelegt.

Conserviren von Eiern mittels Magnesia und Leinöls. Nach M. Borowski (D. R. P. Nr. 129304) werden die Eier mit einer aus etwa 1 Th. Magnesia auf 10 Th. Leinöl bestehenden Mischung bestrichen.

Zum Conserviren von Nahrungsmitteln werden diese nach A. Meszaros (D. R. P. Nr. 128859) der Einwirkung der durch trockene Destillation der Lauche (Zwiebeln) gewonnenen Dämpfe, welche mit Hilfe einer Pumpe oder eines Ventilators durch Salzwasser und nahe bis auf den Siedepunkt erhitzten Alkohol durchgeführt werden, ausgesetzt. Die zur Ausführung des Verfahrens dienende Vorrichtung besteht aus einem für die Destillation der Lauche geeigneten Behälter, welcher mit einem mit Salzwasser und einem in einem Wasserbade angeordneten, mit Alkohol gefüllten Gefäss verbunden ist. Mit Hilfe einer hinter dem die zu conservirenden Materialien enthaltenden Behälter angeordneten Pumpe oder eines Ventilators werden die trockenen Destillationsproducte durch das Salzwasser und den erhitzten Alkohol in den Conservirungsraum gesaugt.

Herstellung eines keimfreien, diastasereichen Nährpräparates aus Malzauszügen und Milch. Nach Chemische Fabrik Helfenberg vorm. E. Dieterich (D. R. P. Nr. 134697) wird Malz zunächst mit Wasser unter Zusatz von 1 Proc. Kochsalz mehrere Stunden bei 60° behandelt und der diastasereiche Auszug mittels eines geeigneten Filters, z. B. eines Thonfilters, sterilisirt. Man extrahirt hierauf den Malzrückstand mit Wasser bei etwa 100°, vermischt das Extract mit Milch, sterilisirt das Gemisch und dampft es ein. Das so erhaltene Product wird nun mit dem diastasereichen Malzauszug vermengt und das Ganze bei niedriger Temperatur eingedampft.

Herstellung von Gerstencacao. Nach F. v. Lühmann (D. R. P. Nr. 125318) wird innerhalb einer feststehenden, heizbaren Trommel ein an seiner äusseren, der Trommel zugekehrten Seite mit Rührschaufeln versehener Siebcylinder o. dgl. derart in Rotation oder Schüttelbewegung versetzt, dass die in den Siebcylinder eingebrachten Materialien (gemahlener Cacao, Gerstenmehl und ev. andere Zusatzstoffe) in diesem Cylinder vorgemischt werden, sodann unter Zurücklassung gröberer Stücke in die Trommel fallen und in letzterer unter Erwärmung nochmals durch die Schaufeln mit einander vermischt werden.

Herstellung und Aufbewahrung von Extracten aus Nahrungs- und Genussmitteln bez. anderen Stoffen, insbesondere aus Kaffee und Thee. Nach W. Nägeli (D. R. P. Nr. 126970) wird in dem für die Versendung und Aufbewahrung bestimmten luftdicht verschlossenen Behälter sowohl die Extraction als auch die Filtration vorgenommen. Zweckmässig wird das Verfahren in der Weise ausgeführt, dass man die zu extrahirenden Stoffe in den Deckel einer Büchse o. dgl. füllt, den Deckel durch das betreffende Filtermaterial abschliesst und nun den Deckel mit dem unteren, Wasser enthaltenden Theil der Büchse durch Löthen o. dgl. luftdicht vereinigt. Das Ganze wird hierauf bis

zur Siedetemperatur des Wassers erhitzt. Will man die so erhaltene Conserve verwenden, so schlägt man ein Ausguss- und ein Luftloch in den Behälter und giesst das Kaffee-Extract o. dgl. aus.

Ueberziehen von Kaffee und Kaffeesurrogaten mit Harz und Zucker. Nach M. Simon (D. R. P. Nr. 131 277) werden Harze (insbesondere Schellack, Kopal oder Gemische beider) in Ammoniak, event. unter Zuckerzusatz, gelöst und die Kaffeebohnen mit dieser Lösung überzogen.

Herstellung von Chokolade. Nach A. M. Rieck (D. R. P. Nr. 130 307) wirkt der raffinirte Zucker, wie er bisher der Cacaomasse lediglich auf mechanischem Wege einverleibt wurde, dursterzeugend. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, werden die rohen, geschälten Cacaobohnenkerne mit flüssigem Zucker vermischt und in diesem Zucker dann geröstet und schliesslich zu Chokolade verarbeitet.

Nahrungsbedarf des Menschen. Nach Versuchen von R. O. Neumann (Arch. Hygiene 45, 1) genügen im Mittel 74,2 g Eiweiss bei einem Körpergewichte von 66 bis 72 k; dabei konnte auch die Menge der zugeführten Kohlenhydrate auf weniger als die Hälfte der von Voit geforderten Normalmenge herabgesetzt werden, während die Fettmenge beträchtlich erhöht wurde; diese Erhöhung blieb aber im Calorienwerthe immer noch hinter der Erniedrigung bei den Kohlenhydraten zurück. Ein Unterschied des Nahrungsbedürfnisses im Winter und im Sommer konnte nicht festgestellt werden. Im Uebrigen aber zeigte sich durch Vergleich mit Versuchen anderer Autoren, dass Gleichgewicht unter ausserordentlich schwankenden Verhältnissen erzielt werden kann. Er ist der Ansicht, dass darnach ein normales, für alle gültiges Kostmaass sich nicht aufstellen lasse, dass aber vielleicht für Personen mit leichter Arbeit allgemein das für ihn sich ergebende ausreichend sein dürfte, nämlich 70 bis 80 g Eiweiss, 80 bis 90 g Fett und 300 g Kohlenhydrate.

Amerikanisches getrocknetes Obst enthält nach A. Beythien (Z. Unters. 1902, 401) oft erhebliche Mengen von Natriumsulfit.

Verzinnte Büchsen für Conserven sind nach K. B. Lehmann (Arch. Hygiene 45, 88) unbedenklich.

Herstellung hochverdaulicher Futtermittel aus Stroh, Holz u. dgl. Nach F. Lehmann (D. R. P. Nr. 128 661) werden Stroh, Holz, Holzabfälle o. dgl. mit einer zu ihrer völligen Aufschliessung ungenügenden Menge einer wässerigen Flüssigkeit, welche entweder Basen, wie Kali, Natron, Kalk in beliebiger Combination oder freie schweflige Säure oder schwefligsaure Salze enthält, unter Druck erhitzt. Die Gesammtmasse des auf diese Weise erhaltenen Productes bildet das Futtermittel. An Stelle der genannten Aufschliessungsmittel können auch die gebrauchten Kochlaugen der nach dem Natron- (und Sulfat-) Verfahren arbeitenden Papierfabriken mit oder ohne Zusatz von Aetzkalk oder die gebrauchten Kochlaugen der nach dem Sulfitverfahren arbeitenden Papierfabriken Verwendung finden.

III. Gruppe.

Gährungsgewerbe.

Hefe und Gährung.

Zellkern der Hefen. Marpmann (C. Bakt. 1902, 357) beschreibt den Nachweis des Zellkernes bei Saccharomyceten. — C. Hoffmeister (Z. Brauw. 1902, 225) muss auf Grund seiner Untersuchungsresultate sämmtliche Saccharomycesarten und hefeähnliche Organismen, welche er einer eingehenden Prüfung unterzogen hat, als kernführende Organismen bezeichnen.

Physiologie und Morphologie der Alkoholfermente bespricht eingehend E. C. Hansen (C. r. Carlsberg 1902). Hefe geht zur Sporenbildung über, wenn die zur Sprossung erforderlichen Nahrungsstoffe verbraucht sind (vgl. Z. Brauw. 1902, 727). — Fernere Versuche zeigen, dass die Entwickelung der Spore zur Sporenmutterzelle ohne inzwischen eingetretene vegetative Generation erfolgen kann. Zugleich bestätigen sie die Thatsache, dass der Sporenbildung bei der fraglichen Art eine Conjugation der Zellen nicht vorausgeht. — Zur Sporenbildung ist Sauerstoff erforderlich, Sprossung kann auch ohne Sauerstoff erfolgen.

Beständige Hefeformen bei Pilzen. Odin (C. r. 1902) schliesst aus seinen Versuchen, dass es, von verschiedenen Penicillium-Arten ausgehend, möglich ist, beständige Hefeformen zu erzielen, die sich durch lange Generationen hindurch beständig erhalten, und die nur sehr schwer morphologisch von wirklichen Hefen zu unterscheiden sind.

Copulirende Hefe bespricht Barker (C. Bakt. 1902, 292), — A. Klöcker (das. S. 129) die Hefe Saccharomyces Saturnus, — A. Guilliermond (C. r. 132, 1194 u. 133, 1252) die Sporenbildung der Hefe.

Lebensdauer getrockneter Hefe. Nach H. Will (Z. Brauw. 1902, 49) enthielt mit Holzkohlen conservirte Hefe noch nach 15jähriger Aufbewahrung lebensfähige aber wilde Hefezellen, auch Asbestconserven enthielten nur wilde Hefen.

Reinhefe. Nach C. Bleisch (Z. Brauw. 1902, 213) stellt man die Reinhefe, welche also etwa 1 k gepresster Hefe entspricht, mit annähernd 80 *l* Würze von 14 bis 15° an. Sobald das Ganze in Kräusen

ist, lässt man ungefähr die doppelte Menge mit 6° darauf und wiederholt dies noch einmal mit etwa 2,5 hl und lässt dann durchfallen. Den so gewonnenen Satz stellt man mit 5 hl von Neuem an, lässt 3 bis 4 hl darauf. Unter normalen Verhältnissen muss dann nach beendeter Gährung genügend Satz zum Anstellen eines grossen Bottichs vorhanden sein. — Ist man in der Lage, mehr Reinhefe als der angeführten Menge entspricht in den Betrieb einzuführen, was wohl in den allermeisten Fällen mit Hilfe eines Reinzuchtapparates der Fall sein wird, dann um so besser.

Reinhefe soll nach Thausing (Z. Brauw. 1902, 277) im Betriebe in Hinsicht auf Geschmack, Vergährungsgrad, Klärfähigkeit und Nachgährung des Bieres befriedigen. Ein Urtheil kann nur auf Grund des Versuches geschöpft werden, nicht auf Grund irgend einer Untersuchung, welche zwar über die Reinheit, nicht aber über die inneren Eigenschaften der Hefe Aufschluss gibt. Die Hefe muss in den Betrieb eingeführt und beobachtet, das Bier in seinen Eigenschaften geprobt werden. Wer nach den Erfolgen im Reinzuchtapparat urtheilt, kann leicht irrige Schlüsse ziehen; daher die häufigen Misserfolge dort, wo man eine Reinhefe aufs Geratewohl an Brauereibetriebe käuflich abgibt. Dabei darf nicht übersehen werden, dass die Gährungserscheinungen bei der ersten Fortpflanzung sehr wenig befriedigende, ja geradezu abschreckende sein können, die Hefe sich aber späterhin als sehr gut verwendbar erweisen kann. Es ist unbedingt nöthig, jede frische Reinhefe, auch wenn sie erprobter Abstammung ist, auf ihre Leistung eingehend zu prüfen, bevor man sie in den Betrieb verbreitet und grössere Biermengen mit ihr erzeugt; daher bedarf es naturgemäss meist geraumer Zeit, bevor abgeurtheilt werden kann, immer aber vieler Achtsamkeit, Geduld und Erfahrung.

Herstellung von Dauerhefe mittels Aceton. Nach R. Albert, E. Buchner und R. Rapp (Ber. deutsch. 1902, 2376) wird frische, ausgewaschene Brauereiunterhefe bei einem Druck von 15 bis 30 k auf 1 qc entwässert, was bei der verwendeten hydraulischen Presse 50 bis 100 Atm. Druck und einem Wassergehalt der Hefe von 72 bis 66 Proc. (bestimmt durch Trocknen bei 105°) entspricht. 500 g davon, zwischen den Händen zu einem groben Pulver zerrieben, werden auf einem Sieb (10 Maschen auf 1 qc) in einer flachen Schale in 3 *l* Aceton eingetaucht und durch Heben und Senken des Siebes in der Flüssigkeit unter Nachhilfe mit einem Bürstchen in 3 bis 4 Minuten durch die engen Maschen geschwemmt. Die Hefe bleibt nach dem Eintragen unter häufigem Umrühren noch 10 Minuten im Aceton liegen. Hierauf wird nach kurzem Absetzen die Flüssigkeit grösstentheils abgegossen und die Hefe in einer Nutsche auf gehärtetem Filtrirpapier unter kräftigem Anpressen mit einem geeigneten Stempel möglichst trocken abgesaugt. Den nunmehr grob zerkleinerten Hefekuchen übergiesst man aufs Neue in der Schale mit 1 *l* Aceton, rührt 2 Minuten damit durch und saugt die Flüssigkeit abermals unter Anpressen der Masse an die Nutsche möglichst

vollständig ab. Die Masse wird hierauf grob gepulvert und in einer kleinen Schale mit 250 cc Aether übergossen; nach 3 Minuten dauernder Einwirkung, die durch Durchkneten unterstützt wird, filtrirt man vom Aether auf der Nutsche unter kräftigem Saugen ab und breitet die zu feinem Pulver zerriebene Hefe direct oder noch besser, nachdem man sie durch ein mittelfeines Sieb geschlagen hat, in dünner Schicht auf mit Filtrirpapier belegten Hürden aus. Nach $^1/_2$ bis 1 Stunde Lagern an der Luft, wobei der Aether grösstentheils verdampft, schiebt man die Hürden, weil sonst die Hefe wieder Wasser aus der Luft anziehen würde, in einen Trockenschrank von 45°. Nach 24stündigem Verweilen ist das Präparat fertig. — Die so gewonnene Aceton-Dauerhefe stellt ein fast weisses, staubtrockenes Pulver dar, dessen Geschmack im ersten Augenblick wenig ausgeprägt ist, dann aber intensiv an Hefe erinnert. Das Product enthält noch 5,5 bis 5,6 Proc. Wasser; die Ausbeute beträgt 30 bis 32 Proc. vom Gewichte der (bei 15 bis 30 k Druck auf 1 qc) entwässerten Hefe.

Die Mikroorganismen in ihrer Anwendung auf chemische Umsetzungen bespricht ausführlich Delbrück (Z. angew. 1902, 693).

Die Beziehungen der Gram'schen Färbung zu chemischen Vorgängen in der abgetödteten Hefezelle bespricht R. Trommsdorf (C. Bakt. 1902, 82).

Glykogen aus Hefe unterscheidet sich nach A. Harden (J. Soc. 81, 1224) wenig von dem thierischer Abkunft. (Vgl. J. 1901, 387.) — Hefeeiweiss untersuchte R. Schröder (Beitr. z. chem. Physiol. 2, 398).

Bios. Die Angaben von Wildier (J. 1901, 386) werden kritisirt (W. Brauer. 1902, 2). — H. Henry (Ann. Brasserie 1902, 129) bestreitet die Angaben Wildier's.

Eiweissstoffe der Hefe. Nach R. Wahl und A. Nilson (Am. Brew. 1902, 37) tritt bei der Gährung ein grösserer Procentsatz des Stickstoffes aus der Hefe aus (11,11 Proc.) als durch einfache Dialyse in der Mischung von Hefe und Wasser (8,71 Proc.). Das bei der Gährung aus der Hefe ausgetretene lösliche Eiweiss besteht grösstentheils aus Peptonen (84,61 Proc.) und nur vergleichsweise wenig Amiden, während in dem von der ruhenden Hefe an das Wasser abgegebenen löslichen Eiweiss die Peptone einen viel geringeren Procentsatz (36,52 Proc.) und die Amide einen entsprechend grösseren (43,48 Proc.) bilden.

Labartiges Enzym in den Hefezellen beobachtete R. Rapp (C. Bakt. 1902, 625).

Die Oxydasen haben nach Neumann-Wender (Chemzg. 1902, 1221) eine grosse Bedeutung für das Leben der Zelle. Sie scheinen in erster Linie die Oxydation schwer zersetzbarer Körper zu bewirken und chemische Energie in vitale Energie überzuführen. Sie dürften ferner hervorragende Schutzmittel für das sehr empfindliche Protoplasma darstellen und die Zerstörung der Plasmagifte besorgen. Ueber die vereinigte Wirkung der Oxydasen kann man sich zur Zeit nachstehende Vorstellung bilden: Der in die Zellen eindringende Sauerstoff wird von

der Aërooxydase zur Oxydation leicht oxydirbarer Körper verwendet. Bei derselben bilden sich intermediär Peroxyde. Diese werden durch die Katalase zerlegt, der frei gewordene Sauerstoff durch Anaërooxydase (Peroxydase) activirt und zur Verbrennung schwer oxydirbarer Stoffe verwendet. Die Oxydationsvorgänge bezwecken einerseits die Ueberführung der chemischen Energie in vitale Energie; andererseits dienen sie zur Zerstörung von Plasmagiften und schützen die normalen Functionen der lebenden Zelle.

Zymasebildung in der Hefe. Nach E. Buchner und A. Spitta (Ber. deutsch. 1902, 1703) wurde die Hälfte jeder Hefenprobe vor der Verarbeitung auf Dauerhefe 2 bis $3^1/_2$ Stunden in ausgewaschenem und abgepresstem Zustand bei niederer Temperatur gelagert. Der Zymasegehalt stieg bei Hefe, die während der höchsten Gährthätigkeit entnommen und nachher gelagert war, innerhalb 2 bis $3^1/_2$ Stunden im einen Falle um 35, im anderen gar um 64 Proc. Eine derartige Anreicherung an Enzym tritt durch einfaches Lagern von Hefe vor der Regenerirung, wie auch nach Ueberschreitung des Höhepunktes derselben (nach 24 und 48 Stunden) nicht ein.

Proteolyse durch Hefen untersuchte eingehend H. Will (Z. Brauw. 1902, 113). Eine genauere Uebersicht über die Energie, mit welcher die verschiedenen Gruppen der zu den Versuchen verwendeten Hefen die Gelatine verflüssigen, und die Schnelligkeit, mit welcher sie die Gelatine so weit abbauen, dass das Verflüssigungsproduct bei 5° nicht mehr erstarrt, zeigt eine Zusammenstellung der Resultate, welche bei den Versuchen erhalten wurden. Dieselben wurden bei 30°, 25° und 20° durchgeführt. Daraus lässt sich ersehen, dass die Proteolyse nicht ohne Werth für die Diagnose gewisser Gruppen von Hefen und für die einzelnen Arten ist.

Gährungen sind nach H. Fischer (C. Bakt. 1902, 353) diejenigen durch niedere Organismen bewirkten bioenergetischen (der Athmung verwandten und sie ganz oder theilweise vertretenden) Umsetzungen, deren Wesen in Umlagerung von Sauerstoffatomen innerhalb der gleichen Substanz, unter Entstehung neuer, vermehrter C-O-Bindungen beruht. Vom Begriff der Gährung auszuschliessen und der Verdauung anzureihen sind die Spaltungen der Kohlenhydrate (vom Disaccharid an), der Fette und der (mindestens der unlöslichen) Eiweissstoffe. Man gelangt so zu der folgenden, der Natur der Gährungserscheinungen möglichst gerecht werdenden Eintheilung:

Aërob {
- I. Das gesammte Athemmaterial wird oxydirt:
  - A. Mit atmosphärischem Sauerstoff:
    - 1. Oxydation von Kohlenstoff-Verbindungen,
      - a) Endproduct Kohlensäure: normale Athmung,
      - b) Endproduct organische Säuren (Essig-, Oxal-, Citronen-, Apfelsäure),
    - 2. Oxydation von Stickstoff-Verbindungen zu Nitrit und Nitrat,
    - 3. Oxydation von Schwefelwasserstoff zu Sulfaten,
    - 4. Oxydation von Eisenoxydul zu Eisenoxyd.

B. Mit Sauerstoff, der durch Reduction (von Nitrat, Nitrit, Sulfat) gewonnen ist.
C. Durch Einlagerung von Wassermolecülen: Harnstoffgährung.

Anaërob II. Das Athemmaterial wird zersetzt, ein Theil oxydirt, der andere reducirt:
A. Intramoleculare Athmung bei höheren Organismen,
B. Echte Gährung der Mikroorganismen.

Theorie der Gährung. A. Richter (C. Bakt. 1902, 787) widerlegt die Ausführungen Iwanowsky's, Gährung sei ein pathologischer Fall. Er führt dagegen aus, die Anwesenheit der stickstoffhaltigen Substanz (Pepton) wirke erst dann auf die Gährungsfähigkeit der Hefezellen ein, wenn die gegebene Zuckermenge im Schwinden begriffen oder gänzlich verbraucht ist. Die Entwickelung und Vermehrung der Zellen offenbar begünstigend, hat das anwesende Pepton keinerlei Einfluss auf die Hefenzellen in Bezug auf deren Gährungsfähigkeit und verbleibt so lange als Ferment, als Zucker in der Nährlösung vorhanden ist; sobald aber letzterer völlig verschwunden oder in nur sehr geringer Menge vorräthig geblieben ist, beginnt der Pilz auch andere Substanzen sich nutzbar zu machen, z. B. Alkohol, Pepton u. s. w. Vom Standpunkte des Buchner'schen Enzyms lassen sich die Versuchsergebnisse erklären. Thatsächlich säen wir eine alte Cultur in eine frische Nährlösung aus; die Zellen beginnen sich zu vermehren und zu wachsen; in ihnen ist anfangs gar kein oder nur sehr wenig Enzym vorhanden; demnach geht der Gährungsprocess noch nicht vor sich und nähert sich der Coëfficient der Zahl, welche die Studien über in Entwickelung begriffene Pflanzentheile gewöhnlich liefern. Hernach beginnt nach der ersten Organisationsperiode die Entwickelung des Enzyms. Die Zymase zersetzt den vorhandenen Zucker, ganz abgesehen davon, ob sich in der Lösung Pepton befindet oder nicht. Sobald jedoch die ganze Zuckermenge zersetzt ist, treten neue Nahrungsvorgänge auf, welche dann mit dem Gährnngsact nichts gemeinsam haben. — Die alkoholische Gährung wird durch die Anwesenheit des Enzyms bestimmt, und muss das weitere Studium des Processes gerichtet werden auf die Bedingungen der Enzymerzeugung in der Zelle, welche Gährung zu erregen befähigt ist, sowie auf das Studium der Frage, ob jede lebende Zelle die Eigenschaft hat, Enzym zu entwickeln.

Alkoholische Gährung. Nach J. Wortmann (Weinbau 1902) muss die freilebende Hefe die kurze Spanne Zeit günstiger Ernährung auf den reifen Früchten ausnutzen, wenn sie nicht mit der Zeit ganz eingehen und als Organismus überhaupt verschwinden soll. Die Hefe trifft aber gleichzeitig stets Concurrenten an: Bakterien (Essigbakterien, Fäulnissbakterien), andere Sprosspilze (Dematium, Kahmhefen, Apiculatus-Arten) und Schimmelpilze (Botrytis, Penicillium u. dgl.), welche ihr den nach der langen Periode des Hungerns erlangten Nährboden streitig machen. Um sich ihrer Feinde zu erwehren und um ihre Art zu erhalten, verdirbt sie ihren Feinden den Nährboden, indem sie denselben vergiftet. Indem die Hefe aber so grosse Mengen von Alkohol

producirt, dass sie damit anderen Organismen schädlich wird, hat sie nur einen in den Pflanzenzellen allgemein vorhandenen Vorgang weiter ausgebildet. Sie hat es allmählich gelernt, ihn soweit auszubilden, dass er für sie von besonderem Nutzen und Vortheil wird. Die Bedeutung der alkoholischen Gährung ist also eine biologische, ihr Zweck ausschliesslich der, die Hefe in ihrem Kampfe gegen ihre Concurrenten zu unterstützen.

Beiträge zur Physik der Gährung geben E. Prior und H. Schulze (B. Brauer. 1902, 121). Es wird u. A. nachgewiesen, dass auch in Gemischen von Maltose und Fructose grössere Mengen Maltose vergohren werden, wenn das Verhältniss der Zucker zu einander das entsprechende ist.

Einfluss der alkoholischen Gährungsproducte auf Hefe und Gährverlauf. Nach ausführlichen Versuchen von F. Thibaut (C. Bakt. 1902, 743) üben die alkoholischen Gährungsproducte auf Gährung, Hefeentwickelung und Vermehrung einen grossen Einfluss aus. Sie verhalten sich wie Gifte, die in kleinen Mengen anreizend, in grösseren Mengen hemmend auf die Lebensfunctionen der Hefen einwirken. Diese Einwirkung ist verschieden und hängt ab von der Hefeart und der Art und Menge der angewandten Gährungsproducte.

Furfurol und Hefe. Nach H. Will (Z. Brauw. 1902, 33) ist Furfurol zwar ein Hefegift, jedoch in gleicher Weise, wie das Maltol, nur ein sehr schwaches. Jedenfalls haben die entwickelungshemmenden Mengen für die Praxis keine Bedeutung, da sie wohl weit über die Grenze derjenigen hinausgehen, in welcher das Furfurol in Würze auftreten dürfte. — Die Einwirkung des Furfurols auf Hefe ist keine so einfache, vielmehr setzt sich das Endresultat aus einer Reihe von verschiedenen Stadien zusammen, in welchen verschiedene und zwar abnehmende Mengen auf zunehmende Mengen von Hefe einwirken. Die Hefen stehen in directer Beziehung zu dem Verschwinden des Furfurols aus der Würze.

Bildung von Schwefelwasserstoff bei der Gährung. Wird nach Pozzi-Escot (Bull. chim. 27, 692) zu einem in alkoholischer Gährung befindlichen Most Schwefel oder ein Sulfat gethan, so entwickelt sich im Verlaufe der Gährung durch die Wirkung des Philotions Schwefelwasserstoff. Versuche ergaben, dass die Hefe während ihrer Hauptwachsthumsperiode die reduzirenden Enzyme bei sich zurückhält, dass die letzteren aber in Lösung gehen von dem Augenblicke ab, wo die Gährung ihren Höhepunkt erreicht hat, wo also die Hefe in ihrem weiteren Wachsthum gehemmt ist.

Einfluss von Salzlösungen auf Bierhefe. Nach Lepoutre (Bull. Belg. 1902, 155) ist die von den an die concentrirten Salzlösungen angepassten Hefen hervorgebrachte Alkoholmenge geringer als die von denselben Hefen erzeugte Menge, wenn dieselben nicht diesem Einfluss unterworfen wurden. — Unter denselben Bedingungen nimmt

bei ein und derselben Hefe die Menge an Alkohol mit der Concentration der Würze ab.

Wirkung einiger Antiseptica auf die Gährung untersuchte C. Knösel (C. Bakt. 1902, 241); hier mögen nur die Versuche mit Kalkwasser erwähnt werden. Durch Zusatz einer gewissen Menge Kalk wird das Inversionsvermögen gesteigert. Dieses nimmt mit steigender Kalkmenge bis zu einem gewissen Grade zu. Erst dann, wenn diese Menge überschritten ist, vermindert sich das Inversionsvermögen und damit die Bildung von Invertzucker. Ganz besonders tritt dies bei Kellerversuchen hervor. Niedere Temperatur und relativ geringe Kalkmengen sind die Umstände, welche das Inversionsvermögen begünstigen. Aus der folgenden Tabelle ist die Menge Kalk ersichtlich, welche die einzelnen Lebensfunctionen der Hefe innerhalb 24 Stunden aufzuheben, Giftstarre und schliesslich den Tod zu bewirken vermögen:

Aussaat auf 1 cbmm	200 Zellen	200 Zellen	2000 Zellen	2000 Zellen
Temperatur	Zimmer-	Keller-	Zimmer-	Keller-
	mg CaO	mg CaO	mg CaO	mg CaO
Hört Vermehrung auf	7,61	6,25	13,09	13,31
Hört Gährung auf .	6,93	5,56	15,09	13,9
Hört Inversion auf .	7,61	7,61	15,09	13,9
Tritt Giftstarre ein .	8,27	7,61	15,09	13,9
Hefe abgetödtet . .	10,85	10,22	17,36	15,9

Desinfectionsmittel für Gährungsbetriebe untersuchte G. Wesenberg (C. Bakt. 1902, 627). Dabei zeigte Antiformin die beste Desinfectionskraft, indem es sowohl in 1proc. wie in 2proc. Lösung bereits in $^1/_4$ Stunde die vorhandenen Mikroorganismen abtödtet. Antigermin und Mikrosol erwiesen sich als ziemlich gleichwerthig. Abgesehen von der Pombe-Hefe sind sämmtliche geprüften Hefen durch Antigermin in höchstens $5^1/_2$ Stunden, durch Mikrosol in längstens $8^1/_2$ Stunden abgetödtet worden, und zwar sowohl in 2- wie auch in 1proc. Lösung; in den meisten Fällen wirkt das Antigermin rascher als das Mikrosol, oder aber die mit Antigermin behandelten Mikroorganismen zeigten, wenn Wachsthum überhaupt noch erfolgt, eine grössere Entwickelungshemmung, als die gleich lang mit Mikrosol in Berührung gewesenen. Gegenüber dem Antigermin und Mikrosol tritt die Wirkung von Afral und Mycelicid bedeutend in den Hintergrund, da sie durchschnittlich ihre Wirkung meist erst nach so viel Tagen äusserten, wie Antigermin und Mikrosol nach Stunden. — Die beste entwickelungshemmende Kraft zeigt das Antigermin, welches sich als etwa 3- bis 10mal so stark wirkend erwies als das Mikrosol. Das Antiformin versagt hier vollständig in Folge der Gegenwart der organischen Substanzen der Würze bez. der Bouillon. Durch

diese wird eben der grösste Theil der Oxydationswirkung des Antiformins in Anspruch genommen, wodurch natürlich der Desinfectionswerth entsprechend herabgesetzt wird.

Desinfectionsmittel für Brauereien untersuchte H. Will (Z. Brauw. 1902, 113). Wenn man die vergleichend untersuchten Präparate nur unter Berücksichtigung ihrer entwickelungshemmenden und keimtödtenden Kraft bewerthet, so ergibt sich etwa folgende Reihe: Antiformin, Antigermin, Mikrosol, Antinonnin, Carbolineum, Afral und Mycelicid.

Zwei Kahmhefearten aus abgpressten Brennereihefearten untersuchte W. Henneberg (W. Brauer. 1902, 178). Diese Kahmhefen Mycoderma a und b können sich bei Anwesenheit der Culturhefe nur wenig vermehren, und wird dadurch kein merklicher Einfluss auf die Entwickelung und auf die Endvergährung derselben ausgeübt. In gut geleiteten Brennereien und Presshefefabriken werden diese Kahmhefen in grösserer Menge nicht aufkommen und keinen Schaden verursachen können. Da die Kahmhefen für die Gährung und für die Triebkraft werthlos sind, sollten sie in der Presshefe in merkbarer Menge nicht vorhanden sein. Die Anwesenheit von grösserer Menge Kahmhefe scheint zugleich mit einer grösseren Menge Bakterien u. dgl. Hand in Hand zu gehen, sie kann also als ein Zeichen von „unrein gewordener Hefe“ aufgefasst werden.

Zur Verbesserung von Bierhefe durch Umgährung lässt E. Sprongel (D. R. P. Nr. 125 386) Bierhefe in einer Würzemischung gähren, welche einerseits aus einer unvergohrenen, milchsauren, concentrirten Würze, die etwa 20° B. zeigt und auf 20 cc etwa 3,6 bis 3 cc Normalnatron zur Neutralisation erfordert, und andererseits aus einer vergohrenen milchsauren Würze, durch deren Zusatz die Mischung einen Mindestgehalt von 5 Gewichtsprocent Alkohol erhält, hergestellt ist.

Verfahren zur Herstellung von Kunsthefe mittels Milchsäure und flüchtiger Säuren der Fettsäurereihe ohne Pilzsäuerung des Vereins der Spiritus-Fabrikanten in Deutschland (D. R. P. Nr. 127 355). Dem Hefengut setzt man ausser Milchsäure eine flüchtige Säure der Fettsäurereihe, jedoch nicht unter 5 Proc. der zugesetzten Milchsäure, zu. Dadurch wird die Kunsthefe besser gegen Infection geschützt, als wenn sie mit Milchsäure allein geführt wird.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 127 810) wird das Gemisch von Milchsäure und flüchtigen Säuren der Fettsäurereihe durch Selbstsäuerung der Züchtungsflüssigkeit unter Anwendung passender Saatgemische von Spaltpilzen hergestellt. Nach beendigter Selbstsäuerung wird die Züchtungsflüssigkeit zwecks Abtödtung der Spaltpilze erhitzt. Das durch Selbstsäuerung gewonnene Säuregemisch kann auch aus der Züchtungsflüssigkeit mit Aether o. dgl. extrahirt und für spätere Verwendung in concentrirte Form gebracht werden.

Das Waschen der Hefe. Nach F. Cerny (Oesterr. Brauer. 1902, 143) darf an vielen Orten die Hefe nicht gewässert werden, wenn man seiner guten Hefe nicht ehestens verlustig gehen will. Der Grund hierfür ist in der chemischen Beschaffenheit des Wassers zu suchen. Cerny führt 2 Fälle aus der Praxis an, wo Hefen, mit weichem Wasser (Härte in deutschen Graden 4,42 und 1,18) behandelt, auch nach ganz kurzem Wässern eine sehr starke Schwächung in ihrer Energie erlitten.

Selbstgährung und Verflüssigung der Presshefe. Nach A. Harden und S. Rowland (J. Chemical 1902) geht bei längerem Aufbewahren der Hefe das Glykogen unter Bildung von Alkohol und Kohlensäure in Gährung über. Bei 50° beginnt die Kohlensäure-Entwickelung mit grosser Schnelligkeit, wird aber plötzlich durch die Verflüssigung der Hefe unterbrochen, obwohl die Hefezellen noch grosse Glykogenmengen enthalten. Das grösste Volumen Kohlensäure wurde bei 26° entwickelt; es betrug 16,8 Proc. der Hefentrockensubstanz. In allen Fällen war die Hefe nach der Verflüssigung im Stande zu wachsen; allerdings entwickelten sich die höheren Temperaturen ausgesetzten Proben erst nach längerer Zeit. Verflüssigung und Gasentbindung verlaufen insofern unabhängig von einander, als letztere nicht mehr vorkommt, sobald die Verflüssigung eingetreten ist, während auf der anderen Seite das Aufhören der Gasentwickelung nicht nothwendig eine sofortige Verflüssigung mit sich bringt.

Stellhefe des Berliner Weissbieres untersuchte F. Schönfeld (W. Brauer. 1902, 229). Darnach ist die Weissbierhefe einer ausserordentlich starken Vermehrung fähig. Nicht weniger als das achtfache der Aussaat betrug die Hefenernte, während z. B. bei der untergährigen hochvergährenden Hefe bei normaler Aussaat nur etwa viereinhalbmal so viel, als die Aussaat beträgt, geerntet wird. — Für die Bakterienvermehrung ergibt ein Beispiel für eine kältere Gährführung eine sechseinhalbfache, das andere, welches die wärmere Gährführung betrifft, eine achteinhalbfache Vermehrung, also in dem einen Falle eine etwas schwächere, im anderen Falle eine etwas stärkere Vermehrung, als sie die Hefe zeigt.

Trennung von hoch- und niedriggährenden untergährigen Hefen. F. Schönfeld (W. Brauer. 1902, 43) beschreibt die Trennung durch geeignete Gährführung und Umpumpen des Hefensatzes. — Derselbe (das. S. 57) untersuchte das Verhalten von Hefe Saaz und Frohberg bei der Hauptgährung in untergährigem Biere. Darnach zeigt Saaz schlechte und niedrige Kräusenbildung, grossblasige, lockere Deckenbildung, Erzeugung unangenehmen Geruches bei der Gährung, schliesslich unangenehme Geruchs- und Geschmacksbildung im fertigen Biere.

Hefe fressende Amöben beschreibt W. Henneberg (W. Brauer. 1902, 159).

Das Umschlagen des Bieres durch Bacillus Lindneri. Nach W. Schwackhöfer (Z. Brauw. 1902, 631) erfolgte die Infection

durch Bier, welches den Bacillus beherbergte. Durch die Hände und das Schuhwerk der Arbeiter wurde der Bacillus in den Gährkeller gebracht.

Die Gährflüssigkeit des Aspergillus hydrolisirt nach Bourquelot (Chem. Centr. 1902, 877) die Gentiobiose vollkommen. Invertin reagirt auf die Gentiobiose nicht. Emulsin hydrolysirt die Gentiobiose. Obergährige Bierhefe ruft die Vergährung der Gentiobiose nicht hervor.

Enzymbildung durch Monilia. Nach Versuchen von F. C. Went (Pringsheims Jahrb. 1901, 611) bildet je nach den Ernährungsbedingungen Monilia sitophila folgende Enzyme: Maltoglykase, welche Maltose in Glykose, Trehalase, die Trehalose in Glykose, und Raffinase, welche Raffinose in einfachere Zuckerarten spaltet, ferner Invertase, welche Saccharose zu Invertzucker hydrolysirt, Cytase, welche Cellulose in einen reducirenden Zucker umwandelt, Diastase, welche Stärke in Dextrin und Glykose überführt, Lipase, welche Fette in Glycerin und Fettsäuren spaltet, Tyrosinase, welche sauerstoffübertragend Tyrosin oxydirt, Labenzym, welches Caseïn fällt, und Trypsin, welches Proteïnstoffe spaltet.

Die Gährproducte eines schleimbildenden Bacillus in Rohrzuckerlösungen bespricht F. Schardinger (C. Bakt. 1902, 144).

Einwirkung der alkoholischen Gährung auf den Typhusbacillus. Nach E. Rodin (C. r. 135, 299) schadet die alkoholische Gährung an und für sich dem Bacillus nicht, sondern es ist der ungünstige Einfluss der vergohrenen Moste auf den Typhusbacillus und das Bacterium coli commune auf die Gährungsproducte zurückzuführen, welche durch die gemeinsame Wirkung der Hefe und der im Most cultivirten beiden Bakterien erzeugt werden. So ist der Typhusbacillus z. B. gegen einen gewissen Grad von Acidität empfindlich, und wird in solchen Fällen rasch verändert, während in Gegenwart von kohlensaurem Kalk seine Entwickelungsfähigkeit nicht beeinflusst wird.

Zur Herstellung eines Nährextractes aus Hefe wird nach M. Elb (D. R. P. Nr. 130362) Hefe in kleinen Mengen unter Vermeidung wesentlicher Temperaturschwankungen in eine grössere Wassermenge eingetragen, welche auf eine zum sofortigen Abtödten und Platzen der Hefezellen geeignete, jedoch das Coaguliren des Hefeeiweisses vermeidende Temperatur erhitzt ist. Das erhaltene Product wird nach längerem Stehen filtrirt und eingedampft.

Zur Herstellung des Hefeeiweisspräparates Ovos wird nach A. Wolff (Pharmzg. 1902, 210) Brauereihefe zunächst mit Wasser angerührt und mehrmals ausgewaschen, um Hopfenbitterstoffe zu entfernen. Dann wird die Hefe in Filtersäcken gepresst. Die ausgepresste Hefe wird im offenen Gefässe mittels Dampfes gekocht, wodurch ein Platzen der Zellen und ein Herausquellen des Zellsaftes bez. Proto-

plasmas bewirkt wirkt. Die so entstehende dickflüssige Masse wird ausgepresst, der Saft filtrirt und im Vacuum zur Extract-Consistenz eingedampft. Das Präparat ist von brauner Farbe, von würzigem Geruch und kräftigem Geschmack. Die mit Kochsalz versetzte Lösung in heissem Wasser bildet eine wohlschmeckende Bouillon.

Vergleichende Untersuchung von Hefeextracten und Fleischextracten. K. Micko (Z. Brauw. 1902, 215) fand u. A. folgende Zusammensetzung:

	Liebig's Fleisch-Extract	Toril	Bovos concentrirt	Bios	Maggis Suppenwürze	Hefenextracte	
						Sitogen	Ovos
Wasser	17,44	28,20	28,65	26,52	56,98	32,50	53,67
Asche	22,19	28,15	25,92	20,32	22,11	22,00	16,87
Chlornatrium	2,98	16,73	15,45	8,57	18,77	—	10,45
Phosphorsäure	7,98	4,50	4,76	5,82	1,11	6,54	2,79
Gesammtstickstoff	9,27	6,58	4,84	7,05	3,10	5,81	2,99
Stickstoff in Form von: unlösl.	—	0,03	—	0,06	—	—	—
Stickstoff in Form von: Ammoniak	0,39	0,22	0,24	0,61	0,67	—	—
Stickstoff in Form von: Albumosen	1,63	1,94	0,61	0,18	0,07	—	—
Organ. Substanz (fettfrei)	60,37	43,65	45,43	53,15	20,96	45,50	29,46
Albumosen	10,20	12,12	3,80	1,10	0,44	—	—

Beachtenswerth ist der Xanthingehalt der Hefenextracte:

Gesammt-Xanthinkörper-Stickstoff in Procenten	Liebig's Fleischextract	Toril	Bovos concentrirt	Bios	Maggis Suppenwürze	Sitogen	Ovos
des Extracts	0,648	0,394	0,892	0,509	0,011	1,142	0,49
der organ. Substanz	1,074	0,90	1,97	0,96	0,05	2,51	1,69
des Ges.-Stickstoffs	6,99	5,98	18,44	7,23	0,35	19,66	16,60

Zur Bestimmung des Kartoffelmehles in Hefe mischt Hedebrand (Z. Unters. 1902, 58) 1 g der Hefe mit 70 cc einer 7proc. Sodalösung, leitet Chlor ein und schlämmt die Stärke ab.

Wein.

Gegen Krankheiten der Weinreben empfiehlt C. Chateau (D. R. P. Nr. 132 786) Pyrite, welche vor der Verwendung kurze Zeit bis zu beginnender Rothglut (450°), erhitzt werden. Dann lässt man

dieselben sich langsam an der Luft wieder abkühlen, zum Zweck, eine langsame Verbrennung der Pyrite einzuleiten. Auch können den erhitzten Pyriten während oder nach der Abkühlung gepulverter Aetzkalk (gelöschter Kalk) oder eine andere Base zugesetzt werden, zwecks Neutralisirung entstandener saurer Salze.

Kelterpresse von Merrem & Knötgen (D. R. P. Nr. 125031). — Weinfilter von K. G. Hanspach (D. R. P. Nr. 134916).

Zum Conserviren von Wein im Fass empfiehlt E. Frank (D. R. P. Nr. 121050) mit Alkohol gesättigte Kohlensäure.

Zum Entfernen des Niederschlages aus Wein in Flaschen wird nach J. Maurer (D. R. P. Nr. 128517) auf den Flaschenhals ein beiderseits offenes, die Verlängerung des Halses bildendes cylindrisches Rohr luftdicht aufgesetzt, welches beim Füllen der Weinflasche gleichzeitig mitgefüllt und dann statt der Flasche verkorkt wird. Hiernach wird die Flasche umgekehrt, wobei sich der Niederschlag in dem cylindrischen Rohr absetzt. Dieser Niederschlag wird sodann mit dem Rohr entfernt, während die Flasche selbst gefüllt bleibt und, ohne dass Luft in derselben zurückbleibt, verkorkt werden kann.

Apparat zur Herstellung von moussirenden Flüssigkeiten, insbesondere von Schaumwein mit dauerndem Gasgehalt bez. bleibendem Schaum nach H. Sue (D. R. P. Nr. 125662).

Weine aus sterilem Traubenmost. Versuche von A. Rosenstiehl (C. r. 134, 1378) ergaben, dass viele Hefen nicht nur den Zucker vergähren, sondern auch auf einen bis jetzt noch nicht isolirten Bestandtheil des Mostes einwirken, der nur in edlen Trauben vorkommt, wahrscheinlich bei jeder Sorte abweichende Eigenschaften besitzt und der Fermentwirkung einen gewissen Widerstand bietet. Dieser Körper existirt ebenso in den reifen Trauben der weniger begünstigten, wie in denen der besten Lagen. Die Lagen der Eliteweine werden darnach weniger durch die Qualität der Traube, als vielmehr durch die auf der Traube spontan vorkommende Hefe charakterisirt.

Wirkung von Gerbstoffen und Farbstoffen auf die Hefe bei der Weingährung. Nach Rosenstiehl (C. r. 134, 119) stören die Gerbstoffe des Aepfelsaftes die Gährkraft, nicht aber das Vermehrungsvermögen der Hefen. Versuche mit rothem Traubenmost zeigen, dass gewisse Farbstoffe sich wie Gerbstoffe verhalten. Sterile und klare rothe Traubenmoste entfärben sich sichtlich während der Gährung auf etwa $^4/_5$. Nach Beendigung der Gährung und wenn der Wein abgezogen ist, kehrt ein Theil der Farbe wieder zurück. Die vorübergehende Entfärbung beruht auf der Reduction durch die Hefe; die Hefen sind befähigt, die Farbstoffe der Traube in ungefärbte Leuko-

derivate umzuwandeln. Diese oxydiren sich wieder an der Luft und färben sich auch in Folge dessen wieder. Die dauernde Entfärbung wird dadurch hervorgerufen, dass der Farbstoff durch die Hefezellen in den Trubs fixirt wird; dieselben färben sich tiefrosa. Die Trubs machen die Farbe von Rothwein heller, wenn man sie mit demselben schüttelt. Diese Anziehungskraft, welche die Hefe für gewisse Farbstoffe zeigt, übt sie in noch höherem Grade auf die Gerbstoffe aus. Die Farbstoffe der Traube gehören aber zu den Gerbstoffen.

Die Zusammensetzung der Aepfelsorten für Obstweinbereitung wird nach R. Otto (Landw. Jahrb. 31, 605) durch klimatische Einflüsse wesentlich geändert.

Vergährung von Apfelwein. Nach H. Alliot (C. r. 134, 1377) haben die Bemühungen, Hefe zu finden, welche den Apfelweinen neben gutem Aroma und Aussehen eine milde Süsse verleihen, bisher zu keinem befriedigenden Erfolge geführt. Die meisten Hefen vergähren den Most zu hoch und dieser verliert dadurch seine Milde. Sacch. apiculatus gährt zu langsam. Es wurden nun mit 4 verschiedenen Hefen bei 18° Versuche angestellt: einer sehr gährkräftigen Hefe, von Aepfeln isolirt, einer Weinhefe, die zur Herstellung moussirenden Apfelweines diente, einer dritten, von Orangeblüthen isolirt und endlich einer von Zuckerrohr isolirten Hefe. Die Hefen vergohren einen 13,48proc. Most innerhalb 5 Wochen auf 2,75, 3,5, 4,25 bez. 6,24 Proc. Bllg. Die Zuckerrohrhefe ist somit eine Hefe von schwacher Vergährung, die sich sehr wohl zur Herstellung süsser Apfelweine eignet.

Heidelbeerwein von Aumann soll nach Ostermayer (Pharmzg. 1902, 316) Ferromangan enthalten (?).

Elsässer Weine untersuchte M. Bernard (Pharmzg. 1901, 1005). Das neue Weingesetz hat den Minimalextractgehalt von 1,50 auf 1,60 Proc. erhöht. Ein unzweifelhaft reiner elsässischer Naturwein enthielt nur 1,57 Proc. Extract. Ein anderer reiner Naturwein enthielt zwar 2,09 Proc., hatte aber einen Säuregehalt von 1,164 und in Folge dessen einen nach Abzug der Gesammtsäure verbleibenden Extractgehalt von 0,935, wäre also gleichfalls zu beanstanden. Für die elsässischen Weine ist demnach die untere Grenze zu hoch. Bezüglich des Verhältnisses der Mineralbestandtheile zum Extract, welches vielfach wie 1:10 betrachtet wird, ergaben reine Naturweine:

	I	II	III
Gesammtextract . .	1,892	1,876	1,889
Mineralbestandtheile .	0,3226	0,263	0,2791

Reine Naturweine des Jahrganges 1900 untersuchte K. Windisch (Z. Unters. 1902, 49):

Moste.

Weinbaugebiete:		Rheingau	Nahe	Mosel und Nebenflüsse	Ostdeutsches Weinbaugebiet	Rothweinmoste
Zahl der untersuchten Proben:		12	5	7	1	6
Spec. Gewicht	Max.	1,1035	1,0921	1,0972	1,0756	1,0902
	Min.	1,0750	1,0732	1,0550		1,0720
Freie Säure	Max.	1,35	1,03	1,31	0,86	1,15
	Min.	0,62	0,88	0,96		0,99

Weine.

Weinbaugebiet:	Zahl der Proben		Spec. Gewicht	Alkohol	Extract	Asche	Säure	Flüchtige Säure	Phosphorsäure	Glycerin	Invertzucker	Freie Weinsäure	Alkohol: Glycerin = 100:
Rheingau	17	Max.	1,0034	10,59 [1]	5,33 [1]	0,3630	1,01	0,071	0,064 [2]	1,61 [1]	0,924	0,146 [3]	17,9 [2]
		Min.	0,9952	6,98	2,48	0,154	0,54	0,029	0,027	0,705	0,118	0	8,6
Nahe	9	Max.	0,9996	9.78	2,55	0,204	0,82	0,056	0,065 [4]	0,880	0,155	0,146 [3]	10,6
		Min.	0,9936	7,35	1,71	0,139 [5]	0,45	0,037	0,027	0,576	0,018	0	7,3
Mosel und Nebenflüsse	9	Max.	1,0038	9,72	5,50 [6]	0,204	1,24	0,062	0,047	1,104	1,12	0,210 [7]	13,2
		Min.	0,9924	5,76	1,95	0,142	0,73	0,035	0,017	0,572	0,074	0,022	7,3
Ostdeutsches Weinbaugebiet	1		0,9922	8,27	1,54	0,133 [8]	0,54	0,051	0,025	0,449	0,037	0,026	5,4 [8]

Rothweine.

Weinbaugebiet:	Zahl der Proben		Spec. Gewicht	Alkohol	Extract	Asche	Säure	Flüchtige Säure	Phosphorsäure	Glycerin	Invertzucker	Freie Weinsäure	Alkohol: Glycerin = 100:
Aus verschiedenen Weinbaugebieten	6	Max.	0,9996	9,60	3,12	0,3350	0,77	0,138	0,064	1,03	0,233	0	13,4 [9]
		Min.	0,9960	7,35	2,38	0,247	0,45	0,033	0,047	0,607	0,055	0	6,7

1) Erbach (Markobrunn).
2) Kiedrich.
3) Mittelheim.
4) Bretzenhein.
5) Monzingen.
6) Ockfen.
7) Wittlich.
8) Crossen a. d. Oder.
9) Mayschoss a. d. Aar.

Bierbrauerei.

Gerste und Malz. Reife und Keimung der Gerste. G. Holzner (Z. Brauw. 1902, 121) zeigt, dass die Entwickelung des Keimlings und die mit dieser gleichzeitigen Veränderung im Mehlkörper unter verschiedenen Wachsthumsbedingungen selbst bei der nämlichen Gerste von einander abweichen. Das erforderliche Vegetationswasser mussten die Körner in der Erde und im Sande den Bodentheilchen entziehen, in der Weiche waren sie während der ganzen Zeit von Wasser umgeben. Im Malzhaufen befanden sich die Körner in einer höheren Temperatur. Ganz verschieden war auch die Lüftung. In der Erde und noch mehr im Sande stand den Körnern von Anfang an reichlicher Sauerstoff der Luft zu Gebote, während die Körner in der Weiche sich mit dem im Wasser absorbirten Sauerstoff begnügen mussten. Den verschiedenen Keimungsbedingungen entsprechend zeigte der Mehlkörper eine vorzügliche Auflösung bei der technischen Behandlung der Gerste, dagegen eine nur sehr mangelhafte bei dem Wachsthum, wie es annähernd in der freien Natur stattfindet.

Braugerste soll nach J. F. Hoffmann (W. Brauer. 1902, 266) möglichst trocken und kühl aufbewahrt werden. 1 k Gerste entwickelt bei verschiedenem Wassergehalt in 24 Stunden:

Wassergehalt	Temperatur	Kohlensäureentwickelung
14 bis 15 Proc.	18°	1,4 mg CO_2
"	30°	7,5 " "
"	49°	20 bis 40 " "
11 "	18°	0,4 " "
20 "	18°	123 " "
30 "	18°	2000 " "

Das Trocknen der Gerste empfiehlt W. Windisch (W. Brauer. 1902, 729); gut getrocknete Gerste weicht schneller; — nach F. Schönfeld (das. S. 745) wird durch Darren die Keimfähigkeit erhöht.

Hitzigkeit der Gerste bespricht M. Delbrück (W. Brauer. 1902, 122). Als hitzig bezeichnet man eine Gerste, welche im Haufen leicht eine hohe Temperatur annimmt und deshalb oft gewidert werden muss. Die Temperaturerhöhung, welche ein Haufen innerhalb einer bestimmten Zeit erreicht, ist abhängig: von der Beschaffenheit der Körner, der Führung der Weiche und des Keimprocesses, der Kelleranlage, der Beschaffenheit der Luft. — Die Wärme wird erzeugt durch die Athmung, ein heftig athmendes Korn erzeugt in der Zeiteinheit mehr Wärme. — Die Athmungsenergie ist abhängig: a) von der physiologischen Anlage der Körner, von der Gerstenart, von der Eigenart (Fähigkeit, Enzyme zu bilden) des Plasmas, von der chemischen Zusammensetzung, von der Rasse des Keimlings; b) von der auf einen gewissen Raum entfallenden Zahl, der Grösse und Schwere der Körner; c) von der chemischen Zusammensetzung des Mehlkörpers. Viel Eiweiss, viel Diastase, viel Zucker, starke Athmung, denn der Zucker wird verathmet; aber auch viel Pep-

tase (starker Eiweissumsatz), viel Lipase (starker Fettumsatz), viel Oxydasen, diese sind die eigentlichen Sauerstoffübertrager. Von dem Vorrath an Zucker; Malz, in dem viel Zucker angestaut ist, athmet heftig (siehe später); d) von der Bewegung der Stoffe: feinzellige Gersten mit starker Diffusion athmen stärker; viel Wasser: die Lösung und Bewegung der Stoffe stärker; von der Beschaffenheit der Keime, nehmen diese viel Stoff auf, starke Stoffbewegung; e) von der absoluten Höhe der Temperatur, bei 20° (16° R.) liegender Haufen erzeugt in der Zeiteinheit mehr Wärme als der bei 17,5°; f) von der Lüftung (Zufuhr von Sauerstoff, Abfuhr der CO_2). Stärkere Lüftung, stärkere Athmung, mehr Wärmeerzeugung, demgemäss: gut gelüftete Tenne, mehr Wärmeerzeugung, niedriger Haufen, mehr Wärmeerzeugung, Sperrigkeit der Körner (sperriges Korn), mehr Wärmeerzeugung; Beschaffenheit der Wurzeln: viele, sperrige Wurzeln, viel Wärmeerzeugung; Luftwechsel im Haufen: Temperaturdifferenz, warmer Haufen, kalte Tennen, mehr Wärmeerzeugung. — Die Temperaturhöhe im Haufen, die messbar werdende Wärme, ist aber abhängig von dem Verhältniss der Wärmeerzeugung zur Wärmeabgabe (der Abkühlung). Die Abkühlung erfolgt: a) durch Strahlung und Leitung (abhängig von Art und Ausdehnung der Oberfläche des Haufens) und Art des Kornes (Leitung) und Höhe des Haufens; b) durch die Lüftung mit kalter Luft (directe Kühlwirkung der Luft); c) durch das Verdampfen von Wasser, Aufnahme von Wasser durch die Luft. — Die Luftbewegung ist bedingt: durch Höhe des Haufens, die Sperrigkeit des Kornes, durch sperrige Wurzeln, und die Temperaturdifferenz zwischen Atmosphäre und Haufen. — Die Wasserverdampfung ist bedingt: durch den Wassergehalt der Luft (feuchte Luft kühlt nicht), durch die Temperaturdifferenz (kalte Luft ist trocken), von dem Vorhandensein von Wasser (Weichgrad), von dem Wandern des Wassers von Zelle zu Zelle (Fieber), von der Beschaffenheit (Feinheit) der Hülse und Wurzeln; — d) durch Bindung von Energie. — Praktische Schlussfolgerungen für die Gerste: Unedle eiweissreiche Gerste hitzig — viel Diastase u. s. w., wenig Perspiration, wenig Verdampfung. Unedle kleinkörnige Gerste hitzig — zahlreiche arbeitende und athmende Keimlinge. Unedle spelzige Gerste nicht hitzig — starke Verdunstung. Nackte Körner hitzig (Roggen, Weizen), denn kein Luftwechsel. — Die eigentliche hitzige Gerste ist die kleinkörnige, eiweissreiche, dünnhülsige Gerste, welche viel Wärme erzeugt und wenig Verdunstung hat. — Praktische Schlussfolgerungen für die Tennenarbeit: Ueberweichte Gerste, geiles Gewächs, hohe Temperatur, welkende Wurzeln, dichtes Lagern — hitzig. — Nebenerscheinungen: Pilzbesetzte Körner, ungesunde, sind hitzig, denn die Pilze athmen auch, erzeugen auch Wärme. — Ohne messbare Wirkung sind die Aenderungen des Energievorrathes: Bildung von Zucker, Energie wird frei; Rückbildung von Stärke, Energie wird gebunden.

Korngewichte der amerikanischen Gerste bespricht H. Bauer (Z. Brauw. 1902, 65).

Die Producte der Fäulniss der Gerste sind nach J. K. Lermer (Z. Brauw. 1902, 165) Wasserstoff, Methan und Buttersäure.

Mälzen von Gersten aus Gegenden mit nassem Sommer und kaltem Erntewetter bespricht C. W. Lang (Z. Brauw. 1902, 755); er empfiehlt besonders viel frisches Wasser und lange Weichzeit.

Luftwasserweiche empfiehlt W. Windisch (W. Brauer. 1902, 81 u. 769). Darnach braucht die Gerste in der Weiche Luft zur normalen Athmung; die normale Athmung ist nöthig zum Wachsthum und der Lebensfähigkeit des Kornes. Durch die normale Athmung wird Lebensenergie gewonnen, die durch keine anderen Kraftquellen geliefert werden kann. — Die intramoleculare Athmung kann die normale Athmung keinesfalls ersetzen. Sie geschieht auf Kosten der Substanz und des Wohlbefindens, der Lebens- und Wachsthumsfähigkeit des Kornes. Bei der intramolecularen Athmung stört das Athembedürfniss der Pflanze die Gleichgewichtslage in krankhafter Weise und macht Kräfte frei, die nicht zur Fortsetzung der Lebensthätigkeit, sondern zur Zertrümmerung des lebendigen Gefüges führen. — Sie ist unter allen Umständen zu verhindern. Dies kann geschehen durch eine systematisch geübte, nicht zu knapp bemessene Versorgung der Gerste im Weichstock mit Luft nach irgend einer Methode der umschichtigen Luftwasserweiche. — Nach Windisch (das. S. 93) lebt bei der Luftwasserweiche das Korn, es findet bereits eine kräftige Athmung im Korn statt, Stoffumsatz, Diffusion. Diese Vorgänge unterstützen vielleicht in etwas die Wasseraufnahme; es kommt aber noch als weiterer Factor die Temperatur-Erhöhung hinzu, deren Einfluss auf den Verlauf des Weichprocesses bekannt, wenn auch noch nicht genügend studirt ist. Das Ergebniss ist, dass die Gerste in der Luftwasserweiche unter Umständen eher Vollweiche erhält, wie beim ständigen Verweilen unter Wasser.

Umschichtige Luftwasserweiche. Hat nach Panzner (W. Brauer. 1902, 196) das Weichgut genügend Wasser aufgenommen, und spitzt die Gerste noch nicht, so gibt man mehr Luft, im entgegengesetzten Falle weniger Luft. Durch entsprechende Vertheilung von Luft und Wasser kann man bei jedweder Gerste den Keimling bei genügender Weiche herauslocken. — Durch kühles, langsames Keimen wird nur ein kurzes Gewächs bei gut entwickeltem Blattkeim entstehen, also mehr Ausbeute, ferner durch das kühle Wachsthum und fast vollständige Unterdrückung der Schimmelbildung eine wesentliche Verbesserung des Malzes und ein edleres Bier als Endergebniss. — Nach Reischböck (das. S. 326) blieb die eingeweichte Gerste bei täglich 3maligem Wasserwechsel 41 Stunden unter Wasser, dann 10 Stunden ohne, dann 3 Stunden mit, 10 Stunden ohne, $^1/_2$ Stunde mit, 12 Stunden ohne Wasser, worauf ausgeweicht wurde.

Luftwasserweiche. F. Emslander (Z. Brauw. 1902, 721 u. 792) hält dieselbe für unvortheilhaft.

Weichprocess. Versuche von C. Bleisch und H. Will (Z. Brauw. 1902, 17) ergaben, dass der Weich- und Keimprocess zunächst

nur insofern in Zusammenhang steht, als zur Keimung eine gewisse Menge Wasser, wenn auch nur eine geringe, unbedingt nothwendig ist. Alle diejenigen Processe einer längeren Weiche, welche sich über dieses geringe Bedürfniss an Wasser zum Zweck der Keimung abspielen, müssen als nicht zusammenhängend mit dem Keimprocess betrachtet werden. — Es wird empfohlen, die Gerste in der Weiche mit Luft in Berührung zu bringen.

Den Einfluss der Weichdauer auf die Keimung untersuchte O. Jacob (Z. Brauw. 1902, 289); er findet, dass mit zunehmender Weichdauer unter Wasser in jedem Fall die Keimung nicht nur verzögert, sondern auch die Keimfähigkeit geschwächt wird und zwar um so mehr, je geringer die Keimkraft der Gerste war. Die kritische Zeit liegt theils unter, theils über 48 Stunden Weichdauer.

Zum Mälzen frischer Gersten empfiehlt F. Cerny (Oesterr. Brauerzg. 1902, 219) Zusatz von Chlorkalk in den Weichbottich. Keimversuche mit zwei frischen Gersten, die theils in der gewöhnlichen Weise, theils unter Benutzung von Chlorkalk geweicht wurden, ergaben:

Gerste	Weichverfahren	Es keimten am 1. Tag	2. Tag.	3. Tag	4. Tag
I.	gewöhnlich . . .	3,4	47,3	60,0	65,2
	mit Chlorkalk . . .	3,4	75,4	86,8	88,4
II.	gewöhnlich . . .	8,0	54,0	68,4	72,0
	mit Chlorkalk . . .	12,8	81,0	96,4	97,0

Es ist nicht nur die absolute Keimungsenergie und Keimfähigkeit mit Hilfe des Chlorkalks ganz bedeutend gestiegen, sondern auch das Wachsthum war ein viel gleichmässigeres.

Den Einfluss der Haufenführung und der Temperatur auf den Keimungsprocess bespricht F. Chodounsky (Z. Bierbr. 1902, 539).

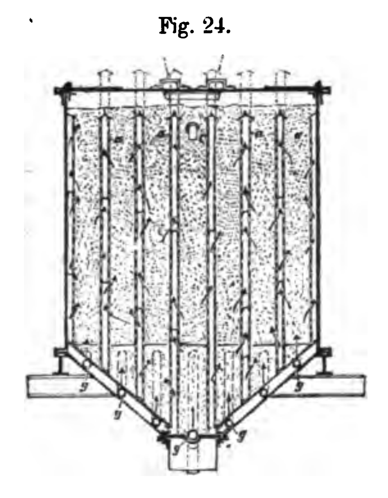
Weichen der Gerste. Nach M. Weisenfeld (B. Brauer. 1902, 211) ist für dunkle Malze die Vollweiche vorzuziehen. Diese kann man auch erzielen, wenn die Gerste nicht, wie bisher üblich, 70 bis 100 Stunden unter Wasser ist, sondern indem man nach 40 bis 50 Stunden schon das Wasser weglaufen und die Gerste ohne Wasser im Weichstock weiter belässt.

Gerste im Quellbottich wird nach M. Weisenfeld (D.R.P. Nr. 126 593) auf Böden gelagert, durch welche derselbe in mehrere Abtheilungen getheilt ist.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 131 395) sind in dem unten conisch zulaufenden Weichbottich lothrecht verschiebbare, gelochte Hohlwände *a* (Fig. 24 S. 406) angeordnet, welche den Bottich in einzelne Schichten theilen. Die Luft wird in dem Boden der Weiche durch die Rohre *g* eingeführt, durchdringt das Malz der einzelnen Schichten und tritt alsdann in die Hohlwände *a* ein, welche die Luft allseitig gleichmässig in dem Malz vertheilen. In der Mitte besitzen diese Hohlwände *a* grössere Durchlässigkeit, da an diesem Theil die Hitzeentwickelung am grössten ist.

Trocknen, Darren und Rösten von gekeimtem und ungekeimtem Getreide unter Benutzung von Vacuum und Luftdruck. Nach V. Lapp (D. R. P. Nr. 132 911) wird dem in einem geschlossenen, luftdichten Behälter auf einem Siebboden oder dergl. befindlichen Getreide zunächst ohne Erwärmung des letzteren durch Evacuiren des Behälters von oben Luft und ein Theil des Wassers entzogen, sodann wird in den Behälter wieder Luft bez. Druckluft unterhalb des Siebbodens eingeführt. Durch das Einströmen der Luft in den luftverdünnten Raum findet ein Aufwirbeln und Lockern des Getreides statt. Hierauf wird dem Getreide durch mässige Erwärmung ungefähr die Hälfte seines Wassergehaltes schnell und durch fortgesetzte Erwärmung weiteres Wasser allmählich entzogen, worauf das Rösten des Kornes erfolgt.

Fig. 24.



Spiralwender für Malzdarren, welcher während seines Ganges abwechselnd nach rechts und nach links Umdrehungen vollzieht. Nach B. Fischer (D. R. P. Nr. 130 239, 131 869 u. 133 297) wird der Wender durch eine Spirale gebildet, welche sich quer durch das Malz über die Horde hinwegwälzt und dabei abwechslungsweise einige Umdrehungen nach rechts und einige nach links macht. Hierdurch werden nicht nur die einzelnen Malzkörner gewendet, sondern es wird auch eine beliebig rasche Vermischung des ganzen Darrinhaltes bewirkt, was einen vollkommenen Temperaturausgleich im Malze zur Folge hat.

Malzwender von C. Weihe (D. R. P. Nr. 132 790), — F. Wörz (D. R. P. Nr. 129 671), — J. Schmerl (D. R. P. Nr. 134 229), — Maschinenfabriken vorm. Guttsmann (D. R. P. Nr. 135 537).

Keim- und Darrtrommel. Nach G. Behrend (D. R. P. Nr. 130 071) wird die zum Keim- und Darrprocess erforderliche feuchte oder heisse Luft bez. der Dampf (Fig. 25) durch mehrere, an verschiedenen Stellen in die Trommel einmündende Rohre *e*, *d* zugeführt, welche in der Mitte oder bei längeren Trommeln an mehreren Stellen in Kanäle *c* ausmünden. Letztere sind rechts und links von der Mitte siebartig gelocht, um eine gleichförmige Vertheilung der durch die Lochungen in die Trommel tretenden Luft bez. des Dampfes zu bewirken. Von den Kanälen *c* aus gelangt die Luft durch das Malz und alsdann in das gelochte Centralrohr *b*, an dessen Innenraum sich der Absaugestutzen *m* anschliesst. Um die Absaugung der Luft zu verzögern, ist im Rohr *b* ein einseitig offener Blechcylinder *n* oder ein theilweiser gelochter Sieb-

cylinder oder ein dachartig gestaltetes Blech, gegen Drehung gesichert, angeordnet.

Heizschlange für Malzdarren von J. Stapfer (D. R. P. Nr. 123 095). — Heizrohrsystem für Malzdarren von Th. Bender (D. R. P. Nr. 131 286). — Abdichten von Kippmulden bei Etagendarren von J. Helvey (D. R. P. Nr. 135 536). — Lufterhitzung bei Malzdarren von L. Klatscher (D. R. P. Nr. 130 306).

Malzdarre mit Einrichtung zum Vertrocknen des Malzes bei gelöschter Feuerung. Nach P. Hetzel (D. R. P. Nr. 131 759) ist unter-

Fig. 25.

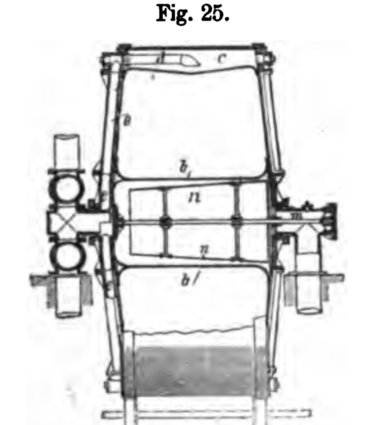
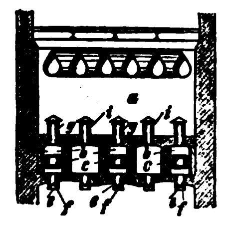


Fig. 26.



halb der Horden eine Kammer *b* (Fig. 26) angeordnet, durch welche ein gegen den Kamin abschliessbares Heizrohr *c* geführt ist. Die Kammer *b* steht durch Pfeifen *g* mit dem Sauraum *a* und durch Pfeifen *e*, welche durch Klappen *f* abgeschlossen werden können, mit dem Frischluftzuführungsraum in Verbindung. Zwischen den Windungen der Kammer *b*, unabhängig von ihr, sind Pfeifen *i* zur Zuführung von kalter Luft angeordnet. Beim Abmälzen wird nach dem Löschen des Feuers die Heizröhre *c* durch Schieber vom Kamin und ferner die Zuführung von Luft durch Schliessen der Klappen *f* abgesperrt. In Folge dessen sammelt sich die Hitze in der Kammer *b* und in der Heizröhre *c* an und wird dort zurückgehalten. Hierauf wird die Darre durch Zuführung von kalter Luft durch die Pfeifen *i* abgekühlt. Ist die untere Horde genügend zurückgekühlt und abgeräumt, so schliesst man die Luftzufuhr durch *i* ab, bringt das vorgedarrte Malz der oberen Horde auf die untere und beschickt die obere Horde mit frischem Malz. Nach Oeffnen der Klappen *f* tritt die in der Kammer *b* aufgespeicherte Wärme nach oben durch die Horden und trocknet das frische Malz der oberen Horde vor.

Heizvorrichtung für Malzdarren zur beliebigen Erzeugung von Rauchmalz oder von Luftmalz auf derselben Darre. Nach Miller & Hetzel (D. R. P. Nr. 135 323) soll die Malzdarre es durch die Art ihrer Beheizung ermöglichen, sowohl Rauch- als auch Luftmalz

auf ihr zu erzeugen. Zu diesem Zwecke werden im ersteren Falle die aus dem Ofen kommenden Gase durch eine Sau zu den Horden und dem darauf liegenden Malz unmittelbar geleitet, im letzteren Falle dagegen nach Schliessung der vorigen Gasaustrittslöcher und Oeffnen eines bisher geschlossenen Schiebers durch ein Heizrohr geführt, so dass nur eine indirecte Beheizung der Horden und des Malzes bewirkt und Luftmalz gewonnen wird.

Darren der Grünmalze von Mittelwaare mit höherem Stickstoffgehalt bespricht C. W. Lang (Z. Brauw. 1902, 771). Zur Erlangung eines solchen Malzes aus Mittelwaare sind Luftzüge unter der oberen Horde erforderlich, um die Temperatur unter derselben reguliren zu können, so dass das Gut der oberen Horde nur handtrocken, ohne nasse Körner zu haben, auf die untere Horde gebracht werden kann.

Herstellung von Malzschrot. Nach Gebr. Seck (D. R. P. Nr. 132 642) wird das Malz zunächst geschrotet, d. h. entweder gequetscht oder gebrochen, was am zweckmässigsten mittels glatter oder entsprechend geriffelter Walzen geschieht. Sodann wird das Product auf einen Sichtapparat gebracht, welcher die Hülsen von den groben Kerntheilen trennt und mehlfrei oder doch annähernd mehlfrei macht. Die gewonnenen groben Kerntheile werden alsdann, während die reinen Schalen gesondert gehalten werden, mit Hilfe von Walzen, Steinen oder sonstigen Zerkleinerungsmaschinen zu feinem Gries oder Mehl verarbeitet, wobei man unter Hinzuziehung von Putzmaschinen, die das Ausscheiden der feinen Schalentheilchen aus dem Product bewirken, ganz reine Griese erzeugen kann. Die reinen Hülsen und fertigen feinen Griese werden hierauf mittels einer geeigneten Vorrichtung vermischt und ergeben so eine Waare, welche sich von den bisherigen Malzschroten schon im Aussehen wesentlich unterscheidet, eine höhere Ausbeute an Extract gewährt und die Läuterung verkürzt.

Reismalz. Nach E. Schrottky (D. R. P. Nr. 128 172) wird der ungeschälte Reis nach dem Einquellen abwechselnd mit Wasser von 35 bis 38° und mit Luft behandelt.

Weizenmalz. F. Schönfeld und W. Rommel (W. Brauer. 1902, 255 u. 400) betonen die Vorzüge des aus mehligem Weizen hergestellten Malzes vor dem aus glasigen Körnern. — Analysen von letztjährigen Weizenmalzen ergaben: siehe 1. Tabelle S. 409.

Zusammensetzung gut und schlecht gelöster Malze. E. Prior (B. Brauer. 1902, 271) gibt von 31 Malzuntersuchungen folgende Mittelwerthe: siehe 2. Tabelle S. 409.

Gerste und daraus bereitetes Malz untersuchte J. C. Lermer i. J. 1862; Holzner (Z. Brauw. 1902, 151) veröffentlicht diese Analysen.

Vertheilung des Wassers und der Diastase im keimenden Gerstenkorn untersuchten W. Windisch und

Weizenmalz für	Farbe der Würze entsprechend $\frac{n}{100}$ Jod	Farben-Typus	Verzuckerungsdauer in Minuten	Wassergehalt in Proc. aus Grob- und Feinschrot	Extract im wasserfreien Malz: Grobschrot	Extract im wasserfreien Malz: Feinmehl	Stickstoffgehalt in der Trockensubstanz Proc.	Tausend-Körnergewicht g	Hektolitergewicht k	Keimfähig blieben Proc.
Berliner Weissbier	3,5	39,7	18	3,92	78,40	81,00	2,03	25,5	62,7	0
" "	3,0	35,1	18	6,81	78,42	80,99	1,99	31,5	64,3	5
" " (aus amerikanischem Weizen)	3,0	35,0	45	1,83	73,00	76,57	2,77	25,3	66,9	1
Berliner Weissbier	3,0	34,4	40	3,37	77,57	79,79	2,05	34,9	62,5	0
" "	3,0	34,8	40	2,28	75,58	77,55	1,90	32,2	63,1	0
" "	4,8	55,0	30	2,86	74,12	79,18	2,02	33,3	65,8	1
" " (aus russischem Weizen; für Grätzer Bier)	3,5	42,8	20	4,82	79,86	81,77	2,05	21,6	62,7	20
Berliner Weissbier	3,5	41,8	40	8,71	77,41	81,07	2,10	37,2	65,6	0
" "	4,8	50,8	40	6,69	78,22	79,93	2,03	34,3	62,5	0

	Lichte Malze		Dunkle Malze		Dunkle Malze	
	1900/01	1901/02	1900/01	1901/02	1900/01	1901/02
Farbe der 10proc. Malzwürze	1,84	1,95	6,06	6,06	8,2	8,4
Verzuckerungsdauer	15,5	19,0	24,5	28,3	28,75	26,5
Diastase	1,929	1,695	0,861	0,713	0,742	0,626
Extractausbeute	78,26	77,15	76,62	76,37	75,92	76,74
Gesammtabbauproducte (als Stärke)	63,68	65,26	61,59	64,17	61,99	64,73
Vorgebildete Abbauproducte (als Stärke)	12,50	12,26	11,74	12,26	11,53	12,49
Gesammtmaltose	52,55	51,64	46,92	47,04	46,34	46,93
Maltose in 100 Th. Extract	67,07	66,91	61,23	61,60	61,08	61,16
Maltose der vorgebildeten Abbauproducte	9,30	10,41	7,73	8,71	7,82	9,13
Gesammtdextrinwerth	13,83	16,20	17,02	19,48	17,96	20,14
Dextrinwerth der vorgebildeten Abbauproducte	3,67	2,37	4,40	3,97	4,10	3,61
Von Diastase abgebaute Stärke	51,17	53,00	49,85	51,92	50,46	52,24
Von Diastase gebildete Maltose	43,19	41,23	39,19	38,33	38,52	37,80
Von Diastase gebildetes Dextrin	10,14	13,83	12,63	15,51	13,86	16,53

	Lichte Malze		Dunkle Malze		Dunkle Malze	
	1900/01	1901/02	1900/01	1901/02	1900/01	1901/02
Auf 100 Stärke trifft Diastase	3,77	3,21	1,71	1,38	1,48	1,20
1 g Diastase:						
a) baut Stärke ab . . .	26,92	33,17	63,18	76,89	68,47	86,95
b) bildet Maltose . . .	22,76	25,69	49,81	56,27	52,59	62,80
c) bildet Dextrin . .	4,89	8,76	16,23	23,02	18,70	28,08
1 g Diastase baute in 10 Minuten Stärke ab . . .	17,86	22,46	26,02	28,88	24,37	35,93
Auf 1 Th. Gesammtdextrin trifft Maltose	3,82	3,28	2,78	2,45	2,59	2,34
Auf 1 Th. durch Diastase erzeugtes Dextrin trifft Maltose	4,29	3,09	3,16	2,53	2,78	2,33
Säure als Milchsäure berechnet	0,64	0,67	0,66	0,68	0,74	0,72

R. Hasse (W. Brauer. 1902, 583). In der Trommel geweicht ergab sich z. B.:

Gerste	Wassergehalt Proc.			Diastatische Kraft		
	im ganzen Korn	in der Keimhälfte	in der Spitzenhälfte	im ganzen Korn	im Keimlingsende	im Spitzenende
24 Stunden geweicht .	37,66	—	—	—	—	—
1 Tag in der Trommel	41,55	43,7	38,2	29	22	unter 10
2 Tage „ „ „	46,5	49,7	41,7	36	31	11
3 „ „ „ „	47,5	50,2	41,2	57	44	15
4 „ „ „ „	50,9	56,2	41,8	73	53	24
5 „ „ „ „	50,9	56,4	41,8	89	62	26
6 „ „ „ „	49,1	53,3	41,2	133	89	29
7 „ „ „ „	47,5	50,3	40,6	—	—	—
8 „ „ „ „	43,0	46,0	39,4	109	89	26

Die Hauptrolle spielt der wachsende und Enzym ausscheidende Keimling, als weitere Thätigkeit kommt noch hinzu die Wasser ansaugende Thätigkeit desselben. Diese dürfte beim Aufhören des Wachsthums, beim Schwelken des Kornes, wesentlich reducirt werden. Es empfiehlt sich, dass man von einem gewissen Zeitpunkt des Mälzprocesses ab und zwar dann, wenn der Keimling lang genug gewachsen und die zur Auflösung nöthige Menge Enzyme abgesondert hat, die weitere Thätigkeit des Keimlings abschneidet und die von da ab folgende Periode des Mälzungsprocesses in der Hauptsache der Wirkung der Enzyme, zum Zweck der völligen Auflösung des Kornes überlässt.

Einwirkung der Enzyme auf Hemicellulosen. Nach J. Grüss (W. Brauer. 1902, 243) vermag die Diastase die in der Gerste vor-

kommenden Hemicellulosen aufzuschliessen und zwar entstehen durch fortgesetzte enzymatische Einwirkung aus denselben diejenigen Zuckerarten, welche auch bei der Hydrolyse durch verdünnte Säuren gebildet werden.

Das Eiweiss spaltende Enzym der gekeimten Gerste bespricht W. Windisch (W. Brauer. 1902, 698). Die Bildung des Eiweiss spaltenden Enzyms ist an die lebende Zelle gebunden; in Verbindung mit dieser und im Augenblick des Entstehens ist dessen Wirkung eine tiefeingreifende und kräftige. Von der Zelle losgelöst, unterliegt sie äusseren, ihrer Wirkung nicht mehr günstigen Einflüssen, und die Wirkung lässt nach oder versagt in manchen Punkten ganz. Es dürfen hierbei u. A. auch die diosmotischen Vorgänge, die sich in den lebenden Zellen abspielen und die bei der Wirkung der Enzyme in lebenden Organen sicher eine grosse Rolle spielen, auch auf der Tenne, ausser Acht gelassen werden. Die tryptischen Enzyme sind sowohl im Pflanzen- als auch im Thierreich die verbreitetsten; wo nur ein Enzym gefunden wird, ist es zumeist ein tryptisches. Die Eiweissspaltung dient lediglich Zwecken der Ernährung. Und hierbei scheint es nöthig, dass die Eiweissmolekel so weit als möglich in einfachere Körper gespalten wird, ähnlich wie die Stärke bei dieser Gelegenheit in Zucker übergeführt wird. Dass die beim Eiweissabbau auftretenden Amide, wie Leucin, Tyrosin, Asparagin u. dgl. in der That Zersetzungsproducte des Eiweisses sind, ist dadurch als erwiesen zu betrachten, dass aus ihnen später im Laufe des Stoffwechselprocesses wieder Eiweissstoffe aufgebaut werden; sie verschwinden aus den Zellen wieder, sobald Eiweiss gebildet wird. Daraus folgt, dass alle die tiefeingreifenden Spaltungen der Eiweissstoffe während der Keimung sich unter der Wirkung von Enzymen vollziehen, zum Theil unter mittelbarer Mitwirkung des lebenden Plasmas. — Windisch meint, dass das Eiweiss spaltende Enzym der Gerste ein Enzym von ausgesprochenem tryptischem Charakter ist. Peptone hat man unter dessen Spaltungsproducten des pflanzlichen Eiweisses überhaupt noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen; andernfalls könnte man sie ohne Bedenken als Durchgangsproducte ansprechen. Dagegen sind sehr weitgehende Spaltungsproducte, Amide u. dgl. unzweifelhaft nachgewiesen. Auch die anderen Eigenschaften des Enzyms sprechen für seinen tryptischen Charakter.

Die Umwandlung der Eiweissstoffe während der Keimung untersuchte G. André (C. r. 134, 995), ebenso den Samen der Schminkbohne:

In 100 k sind enthalten:	Samen	Keimlinge					
	25. Mai	1. Juni	3. Juni	5. Juni	7. Juni	10. Juni	13. Juni
Trockensubstanz	134,18	117,60	110,90	105,90	107,60	129,70	145,40
Gesammtstickstoff	4,26	4,10	4,28	4,14	4,35	5,33	5,75
Albuminstickstoff	0,11	0	0	0	0	0	0
Leguminstickstoff	1,07	0,82	0,58	0,37	0,31	0,054	0,06
Löslicher Amidstickstoff	0,18	1,84	1,74	2,30	2,36	1,56	1,46
In Wasser nicht löslicher Stickstoff	2,89	1,43	1,95	1,46	1,67	3,71	4,22

Enzyme in keimenden Samen. Versuche von Th. Bokorny (Arch. Physiol. 1902, 94) ergaben, dass beim Keimen aus den Eiweissstoffen der Samen Albumosen, dann einfache Amidokörper entstehen. Echte Peptone enthält keimender Samen ebenso wenig wie ruhender. Die Untersuchungen lassen weiter schliessen, dass, wenn getrocknete Keimlinge der Selbstverdauung überlassen werden, ein proteolytisches Enzym thätig ist, welches Albumosen in einfache Amidokörper verwandelt, nicht aber ein solches, das genuine Eiweisskörper in Albumosen umwandelt. Da die Albumosen in keimenden Samen auftreten, in ungekeimten Samen aber nicht gefunden werden, so muss sich während der Keimung ein Enzym bilden, welches die Globuline der Proteïnkörner angreift und in Albumosen verwandelt. Da ferner die Amidokörper Asparagin, Leucin, Tyrosin u. dgl. nur in gekeimten Samen sich finden, nicht in ungekeimten, so ist wahrscheinlich, dass auch solche Enzyme während der Keimung auftreten, welche die Albumosen in jene einfachen Amidokörper verwandeln. Die Frage nach dem Auftreten eines peptischen Enzyms bei der Keimung der Samen ist durch die chemische Untersuchung, welche ein Fehlen der echten Peptone in Keimlingen in allen Fällen dargethan hat, in negativem Sinne entschieden. Hingegen lässt sich ein tryptisches Enzym neben einem das Globulin in Albumose umwandelnden vermuthen. Ersteres spaltet die Albumose bis zu einfachen Amidokörpern, während peptische Enzyme das Eiweiss nur bis zu Pepton hydratisiren.

Isolirung der Malzenzyme und das proteolytische Enzym des Malzes. C. J. Lintner (Z. Brauw. 1902, 365) concentrirte den Malzauszug durch Ausfrierenlassen. Durch entsprechende Weiterbehandlung erhielt er Gelatine verflüssigende Präparate von hoher diastatischer Wirkung. Demnach enthält Malz ein proteolytisches Enzym, wie auch Windisch fand, doch berechtigt dieses noch nicht zu dem Schlusse, dass dasselbe beim Maischprocess eine hervorragende Rolle spielt, und ganz ungerechtfertigt erscheint die Annahme, dass dasselbe tryptischer Natur ist und an der tiefgreifenden Spaltung der Eiweisskörper während der Keimung betheiligt ist. Dazu sind die bisher beobachteten fermentativen Wirkungen doch zu schwach. Man kann dieselben etwa der Wirkung eines durch Erhitzen geschwächten Malzauszuges vergleichen, welcher Stärkekleister zwar noch verflüssigen aber nicht mehr zu verzuckern vermag. Selbst bei 48stündiger Einwirkung des Enzyms auf bereits verflüssigte Gelatine bei 40° konnte bisher eine weitergehende Spaltung des Glutins nicht wahrgenommen werden. So war durch die Biuretreaction nur eine sehr geringe Peptonisirung des Glutins nachweisbar.

Proteolytische Enzyme im Grünmalz. Nach F. Weis (Chemzg. 1902, 357) zeigt ein wässeriger Auszug von Grünmalz ausgeprägte proteolytische Eigenschaften, welche sich kundgeben können nicht allein durch eine Autodigestion, sondern zugleich durch Umbildung von fremden zugesetzten Eiweissstoffen. Die Umbildung eines solchen,

z. B. Weizenproteïn, kann sowohl quantitativ, als auch qualitativ sehr weit geführt werden und zeigt eben die Abhängigkeit von äusseren Factoren, die charakteristisch für Enzymwirkungen ist. In der Proteolyse von Weizenproteïn können mittels Stannochlorids und Tannins zwei verschiedene Phasen, eine hydrolytische, albumosebildende oder peptische, und eine tiefer spaltende oder tryptische Phase nachgewiesen werden, die zur Bildung nicht proteïnartiger, krystallinischer Verbindungen führen. Diese zwei Phasen in der Proteolyse müssen verschiedenen Enzymen, Peptasen bez. Tryptasen, zugeschrieben werden, indem sie oft, äusseren Factoren gegenüber nicht die gleiche Abhängigkeit zeigen. Die peptische Wirkung wird schnell verlaufen, während die tryptische Wirkung langsam verläuft und fortdauert, nachdem die peptische aufgehört hat, bis alle peptischen Zersetzungsproducte weiter umgewandelt worden sind. Die Proteolyse scheint in der tryptischen Phase nicht vor sich zu gehen, wenn die Reaction des Substrates neutral ist. Der Zusatz einer geringen Menge (organischer oder anorganischer) Säure beschleunigt dagegen den Process stark. Die tryptische Phase in der Proteolyse wird proportional der zugesetzten Menge Alkohol gehemmt. Dieselbe wird ferner in steigendem Grade durch Antiseptica gehemmt. Weder die peptische, noch die tryptische Wirkung wird durch Toluol besonders geschwächt, welches deswegen (hauptsächlich bei niedrigen Temperaturen) ein gutes Conservirungsmittel für die proteolytische Fermentwirkung des Malzauszuges ist. Die Annahme von wenigstens zwei proteolytischen Enzymen wird dadurch gestützt, dass man durch Fällung in einem Malzauszuge mit conc. Alkohol Präparate mit nur peptischen Eigenschaften erhält. — Die Enzyme besitzen ungefähr die gleiche Löslichkeit in Wasser, Milchsäure und Glycerin. Sie können nur in äusserst geringem Grade durch eine thierische Membran hindurch diffundiren. Im trockenen Zustande können sie eine langsame Erwärmung bis 95° vertragen, im gelösten Zustande werden sie bei etwa 70° vernichtet. Säuren, Alkalien und mehreren Antisepticis gegenüber sind beide (besonders aber die Tryptase) sehr empfindlich. Wenn das peptische und das tryptische Enzym nach Zusatz von Toluol in der Kälte stehen, erhalten sie sich längere Zeit frisch. — Folgende Stoffe werden von Tryptase in steigendem Grade umgebildet: Malzproteïn, Roggenproteïn, Caseïn, Haferproteïn, Weizenproteïn und Legumin, dagegen wird das Eiweiss des Hühnereies nur sehr wenig sowohl von Peptase, als auch von Tryptase angegriffen, während sie beide das Ochsenfibrin angreifen (Tryptophan-Reaction). In mehreren Beziehungen steht die proteolytische Spaltung mittels der proteolytischen Enzyme des Malzauszuges weder quantitativ, noch qualitativ hinter derjenigen zurück, die von dem thierischen Pepsin oder Trypsin hervorgerufen wird. — Aus proteolytischen Zersetzungsproducten des Weizenproteïns bildet die Peptase schnell eine sehr grosse Menge Albumosen, welche nach und nach von der Tryptase zu nichtproteïnartigen, krystallinischen Verbindungen abgebaut werden. Echte Peptone treten nur in geringer Menge auf.

Malzdiastase. A. Ling und B. Davis (Z. Brauw. 1902, 556) berichten über vorläufige Versuche, G. L. Baker (Chemzg. 1902, 608) über die Wirkung der Diastase aus ungekeimter Gerste auf Stärke.

Einfluss der Kohlensäure auf die Diastasewirkung. Nach O. Mohr (Ber. deutsch. 1902, 1025) scheint das wechselnde Verzuckerungsvermögen sehr kleiner Diastasemengen auf verhältnissmässig grosse Mengen Stärke bei Abwesenheit von Kohlensäure nicht ausschliesslich durch die Reaction der betreffenden Stärkesorten bedingt zu sein. Unter 6 Kartoffelstärken wurde eine neutrale, eine schwachalkalische und eine sauer reagirende Stärke so weit verzuckert, dass mehr als Spuren Kupferoxydul abgeschieden wurden; eine neutrale und zwei alkalische Stärkesorten lieferten nur Spuren Kupferoxydul. Saure Reaction der Stärke scheint aber für die Verzuckerung am günstigsten zu sein. — Bei Gegenwart von Kohlensäure wurde bei den meisten der untersuchten Stärkesorten unter denselben Versuchsbedingungen annähernd dieselbe Menge Maltose gebildet: 30 bis 32,5 Th. Maltose auf 100 Th. Stärketrockensubstanz. — Der günstige Einfluss von Asparagin auf die Diastasewirkung wird bei Gegenwart kleiner Asparaginmengen durch Kohlensäure unterstützt, bei Gegenwart grosser Mengen des Amids etwas geschädigt. Der günstige Einfluss des Asparagins ist vielleicht durch die gleichzeitige Säurenatur des Amides bedingt. — Milchsäure, die in sehr kleinen Mengen bekanntlich die Verzuckerung sehr fördert, wird durch Kohlensäure in ihrer Wirksamkeit gehemmt, sobald das Optimum der zugesetzten Milchsäuremenge überschritten ist. Das Optimum liegt für die verschiedenen Stärkesorten bei sehr verschiedenen Milchsäuremengen. — Wie Effront für eine Anzahl Stoffe, z. B. Asparagin gezeigt hat, dass sie ihren günstigen Einfluss nur dann geltend machen können, wenn auf grosse Stärkemengen sehr kleine Diastasemengen kommen, so gilt dies auch für die Kohlensäure. Wurden auf 250 cc 1proc. Stärkekleister statt 5 cc 25 cc Malzauszug gegeben, so war nach 2 Stunden sowohl bei Anwesenheit wie bei Abwesenheit von Kohlensäure dieselbe Menge Maltose gebildet, nämlich 71,8 Th. Maltose auf 100 Th. Stärketrockensubstanz. Es ist eben das Maximum an Maltose gebildet, und das Verhältniss Maltose zu Dextrin wird durch Anwesenheit von Stoffen, die die Verzuckerung begünstigen, nicht geändert.

Hopfen. Aufbewahren von Hopfen im Vacuum. Nach M. Trier und A. Wilkinson (D. R. P. Nr. 123830) wird die mittels einer Luftpumpe aus dem Hopfenbehälter abgesaugte Luft über Schwefelsäure oder eine Substanz geleitet, welche sich in einem zwischen dem Hopfenbehälter und der Luftpumpe eingeschalteten Gefäss befindet, und dadurch von der Feuchtigkeit befreit, ehe die Luft in die Luftpumpe eintritt. Dadurch wird ein lange anhaltender, sehr hoher Grad von Luftverdünnung erreicht.

Chemie des Hopfens. Nach M. Bamberger und A. Landstedt (Z. Brauw. 1902, 461) bleiben nur die Formeln $C_{20}H_{28}O_8$ und

$C_{20}H_{30}O_5$ als wahrscheinliche Formeln für die α-Hopfenbittersäure übrig.

Bitterstoff und Aroma des Hopfens. Nach Th. Remy (W. Brauer. 1902, 614) werden 5 bis 10 g des möglichst fein zerkleinerten Hopfens in der gleichen Weise mit Petroläther extrahirt, wie dieses für die Bittersäurebestimmung nach Lintner vorgeschrieben ist. Von dem Petrolätherextract dienen 2 × 50 cc der Bittersäurebestimmung durch Titration mit Kalilauge. Dann werden 6 × 25 cc der Lösung in weite Reagensgläser pipettirt, der Petroläther wird im heissen Wasserbade verjagt und durch Alkohol ersetzt. — Nachdem durch den Vorversuch bestimmt ist, wie viel einer gesättigten und eingestellten alkoholischen Bleiacetatlösung in den extremsten Fällen zur vollständigen Ausfällung der in 25 cc Extract enthaltenen α-Bittersäure erforderlich ist, setzt man den 6 Proben, deren Zahl im Bedarfsfalle hinterher leicht vergrössert werden kann, von 0,15 zu 0,15 cm steigende Mengen Bleiacetatlösung zu, schüttelt gut durch und filtrirt durch ein kleines Filter. Die Filtrate, welche bei heisser Fällung und wiederholtem Zurückgiessen leicht ganz klar zu erhalten sind, werden durch weiteren Zusatz einiger Tropfen Bleiacetatlösung auf α-Bittersäure geprüft. Entsteht keine neue Trübung mehr, so war die Ausfällung beendet. — Die zur Verwendung gelangenden Bleiacetatlösungen enthielten etwa 10 mg Blei in 1 cc, entsprechend etwa 16,5 mg α-Bittersäure. 25 cc der gefällten Hopfenbitterstofflösung entsprachen 5 g Hopfen und enthielten meist etwa 75 mg Gesammt- und 25 mg α-Bittersäure. Da der Ausfällungspunkt mit Leichtigkeit bis auf 0,15 cc Bleiacetatlösung = rund 2,5 mg α-Bittersäure zu bestimmen ist, so überschreitet der Titrationsfehler 10 Proc. der vorhandenen α-Bittersäure nicht. — Die Bleisalze der α-Bittersäure enthalten an Blei nach Lintner 36,02 bis 37,52 Proc., nach Barth im Mittel 37,22 Proc., nach Bamberger 36,9 bis 37,3 Proc. und im Mittel aller aufgeführten Bestimmungen 37,03 Proc. Es ist deshalb für je 1 Th. Blei in der zur vollständigen Ausfällung der Hopfenextracte erforderlichen Menge Bleiacetatlösung die dem basischen Salze entsprechende Menge von 1,64 Th. α-Hopfenbittersäure in Rechnung gestellt. — Zahlreiche Analysen ergaben folgende Durchschnittswerthe:

Gebiet	Erntejahr	Durchschnittsgehalt der Hefentrockensubstanz in Proc.			Der Antheil der Gesammtbittersäure an α-Bittersäure betrug in Proc.		
		Gesammtbittersäure	α-Bittersäure	β-Bittersäure	Minimum	Maximum	Mittel
Neutomischel	1900	13,6	4,7	8,9	28,4	37,9	34,5
Altmark	1900	11,0	3,5	7,5	28,3	39,8	32,6
Spalt u. Kinding	1901	17,1	5,2	11,9	28,9	32,0	30,7
Hallertau	1901	17,9	6,6	11,3	35,8	37,8	37,0
Württemberg	1901	18,5	6,2	12,3	25,8	38,0	33,3
Elsass-Lothringen	1901	15,2	5,7	9,5	31,0	43,6	32,5

Die Versuche ergeben, dass bei den in der Brauereipraxis als Hopfen von grosser bittermachender Kraft angesehenen Herkunft ausnahmslos die α-Bittersäure einen verhältnissmässig grossen Antheil von den Trägern der bitter machenden Kraft ausmacht, während bei den für milde Biere besonders geschätzten Hopfen die β-Bittersäure stärker überwiegt. Da die Anforderungen, welche an die bitter machende Kraft des Hopfens gestellt werden, ausserordentlich verschieden sind, kann hoher α-Bittersäureantheil weder schlechtweg als Vortheil noch als Nachtheil bezeichnet werden. Für die meisten Verwendungszwecke dürfte ein an Gesammtbitter reicher Hopfen, bei dem die α-Bittersäure ein bescheidenes Maass nicht übersteigt, den Vorzug verdienen (Spalter Typus). — Die Bestimmung des Senföles in Hopfen ist noch zweifelhaft.

Physiologische Wirkung der Hopfenbestandtheile. Nach K. Farkas (Arch. Physiol. 92, 61) gleicht die physiologische Wirkung der α-Hopfenbittersäure in vielen Punkten der von Dreser beschriebenen Wirkung der β-Säure, sie ist aber insofern verschieden, als sie das Centralnervensystem weniger stark, die peripheren Muskeln energischer angreift. Damit ist die tödtliche Dosis der α-Säure sowohl bei Kalt- wie bei Warmblütern erheblich höher. Der Hopfensamen enthält eine in Wasser lösliche Substanz, welche in erster Linie ein starkes Herzgift ist, aber auf Warmblüter nur bei directer Einführung in die Venen wirkt. In dieser Form ist das Extract auf 4 bis 5 g Samen auf 1 k Thier tödtlich. — Aehnlich wie Curare sind die untersuchten Stoffe auch noch in sehr grossen Dosen vom Magen her wirksam; sie sind aber auch bei subcutaner Injection beim Warmblüter unwirksam, was im Zusammenhang mit dem schnellen Abklingen der Erscheinungen bei nicht tödtlicher intravenöser Vergiftung auf eine rasche Zerstörung der Gifte in den Geweben hinweist. Wir müssen aus diesen Thatsachen den Schluss ziehen, dass die giftigen Bestandtheile des Hopfens für die Wirkung des Bieres, in welchem sie ausserdem schon, wie Dreser gezeigt hat, fast gänzlich in ungiftige Derivate umgewandelt sind, nicht in Betracht kommen.

Hitziger Hopfen. Wie nach M. Delbrück (W. Brauer. 1902, 583) eiweissreiche Gerste hitzig ist (S. 402), so dass die Ursache der Hitzigkeit in dem Enzymreichthum liegt, so scheint dieses auch für den Hopfen zuzutreffen. — Nach Jeschek (das. S. 750) ist bei geschwefeltem Hopfen keine Erwärmung zu befürchten, wohl aber beim Naturhopfen im Frühjahre.

Hopfenbewerthung bespricht eingehend C. Beckenhaupt (W. Brauer. 1902, 432). Es ist nicht gleichgültig, ob ein Hopfen viel oder wenig Weichharze, Gerbstoffe u. s. w. besitzt. So natürlich es ist, dass der Brauer für feine Biere sich nur nach der Feinheit des Hopfens richten kann, so natürlich ist es auch, dass der Brauer für seine gewöhnlichen Biere vor allen Dingen auf die Ausbeute, den Gehalt der Hopfen an nützlichen Bestandtheilen Werth legt und dass, sobald ein genaueres und weniger umständliches Verfahren, die Weichharze zu bestimmen,

entdeckt werden sollte, er nicht mehr fragen wird, handelt es sich um Elsässer oder Württemberger Hopfen? sondern wie viel Weichharze und Gerbstoff enthält er, bez. wie werde ich mir die Weichharze und den Gerbstoff für meine gewöhnlichen Biere am billigsten verschaffen? — Beachtenswerth ist besonders der verarbeitete Stickstoff im Hopfen. Je mehr löslicher Stickstoff, je mehr verkümmerte Dolden. Als löslicher Stickstoff fand sich wohl derjenige vor, welcher nicht zu Plasma, Eiweiss u. s. w. verarbeitet und noch im Zellsaft gelöst war. Je mehr löslicher N, um so mehr dürfte die Verarbeitung desselben durch irgend welche Umstände (zu grosse Hitze, kühle Witterung, mangelnde Feuchtigkeit) verhindert worden sein; die Folge kann nur eine ungenügende Entwickelung und verkümmerte Dolden sein. Sehr wichtig aber ist, dass mit dieser ungenügenden Entwickelung eine bedeutende Anreicherung der Trockensubstanz mit Gerbsäure Hand in Hand geht. Es ist sehr wahrscheinlich, dass in Folge der Verhinderung der Bildung von Stickstoffverbindungen die Methylaldehyden, in welchen Deherain das immediateste Product der Kohlensäurespaltung durch das Chlorophyll vermuthet und welche dann wahrscheinlich auch sowohl der Ausgangspunkt der N-haltigen als der N-freien Verbindungen wären, sich in stärkerem Maasse in Glukose und deren Derivate bez. Umsetzungsproducte ausbilden, zu welchen auch die Gerbsäuren gehören. Hierbei ist nicht ausgeschlossen, dass, nachdem sich eine Art einmal die Fähigkeit, Gerbsäure zu bilden, angeeignet, die Gerbsäure selbst die Bildung von Eiweissstoffen verhindern, die Wirkung sich gewissermaassen zur Ursache

Durchschnittszahlen der Sorten.

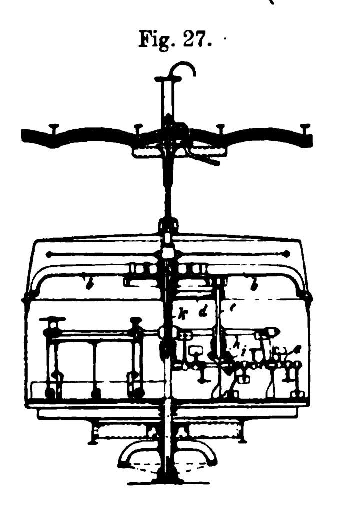
Sorte	In der Trockensubstanz sind enthalten Proc. verarbeiteter Stickstoff	Kali	Phosphorsäure	Verhältniss von N : K : PS	Proc. Gerbsäure in Trockensubstanz	Auf 1 Gerbsäure kommen N	Proc. Gesammtharz in der Trockensubstanz	Proc. Weichharz in der Trockensubstanz	Weichharz in Proc. vom Gesammtharz
Saaz	1,94	3,28	1,23	0,59 : 1 : 0,37	3,39	0,57	20,49	15,18	74,0
Spalt	1,63	3,10	1,39	0,52 : 1 : 0,44	3,08	0,53	20,37	15,90	78,0
Hallertau	1,60	2,77	1,34	0,58 : 1 : 0,48	2,83	0,57	20,30	14,53	70,5
Aischgrund	1,70	2,59	1,32	0,65 : 1 : 0,50	1,83	0,93	18,29	13,04	71,2
Altmark	1,78	2,68	1,69	0,60 : 1 : 0,63	1,93	0,93	14,77	9,60	64,9
Muster 511	1,99	1,85	1,63	1,08 : 1 : 0,89	1,82	1,09	14,00	9,47	67,6
Schwankungen innerhalb der Sorte.									
Saaz	0,16	0,76	0,11	0,16 : 1 : 0,07	0,87	0,14	0,50	1,37	9,3
Spalt	0,30	0,23	0,08	0,06 : 1 : 0,04	0,23	0,09	0,38	1,02	6,0
Hallertau	0,17	0,29	0,23	0,04 : 1 : 0,04	0,22	0,09	0,47	1,18	4,2
Aischgrund	0,19	0,14	0,13	0,08 : 1 : 0,06	0,71	0,36	2,96	2,30	3,6
Altmark	0,59	1,39	0,65	0,62 : 1 : 0,87	0,31	0,44	1,41	0,28	4,4

ausgestalten könnte. — Beim Ueberblicken der Sorten ergibt sich, dass es im Allgemeinen die besten und besseren Sorten sind, die sich, wie durch Gerbsäurereichthum, so auch durch grossen Procentsatz verkümmerter Dolden auszeichnen. Es dürfte die Stickstoffverarbeitung und die geringere oder grössere Fähigkeit zu derselben im umgekehrten Verhältniss zur Qualität stehen, und ebenso scheint es sich auch mit der Phosphorsäure zu verhalten. Der Harzgehalt nimmt ebenfalls mit steigender N-Verarbeitung ab, indessen ist es fraglich, ob es sich nicht um eine indirecte Wirkung handelt.

Würze und Bier. Zum Vermischen von Malzmehl wird nach V. Lapp (D. R. P. Nr. 134 521) ein die Gesammtmenge des Malzmehls aufnehmender geschlossener, unten sich verengender Behälter unter Gasdruck (Luft- oder Kohlensäuredruck) gesetzt und dadurch das Mehl durch das Rohr, in welches Wasser mittels einer Spritzvorrichtung in feinen Strahlen eingepresst wird, einer das Rohr abschliessenden Pumpe zugeführt.

Aufhack- und Austrebermaschine der Maschinenfabrik Germania (D. R. P. Nr. 134 522). Die Zwischenwelle *e* (Fig. 27) ist oben in einem im Bottichsteg *b* drehbaren Horizontalarm *d* gelagert, welcher sich mit der Hauptwelle *k* in den von dieser getragenen wirksamen Theilen der Maschine dreht, an der Auf- und Niederbewegung der Hauptwelle aber nicht theilnimmt. Die Zwischenwelle *e* treibt unter Vermittelung der parabolisch verzahnten Zahnräder *h*, *i*, von denen das erstere auf der Zwischenwelle *e* und das andere auf der Hackerwelle *a* sitzt, die Hackerwelle *a* an. Da letztere nicht in der senkrechten Ebene der Zwischenwelle *e* liegt, so wird beim Heben der wirksamen Maschinentheile mit der Hauptwelle *k* auch die Hackerwelle *a* mitgehoben, indem letztere an der Welle *e*, welche dabei stillsteht, vorbeigeht. Auf diese Weise ist es möglich, sämmtliche wirksamen Maschinentheile mit Ausnahme des glatten Schaftes der Hauptwelle aus den Trebern herauszuheben.

Fig. 27.



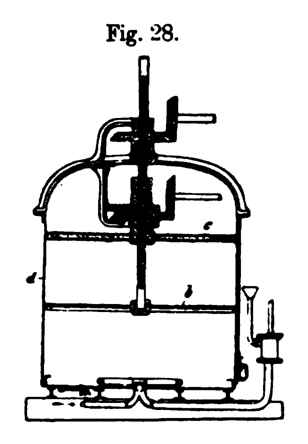
Antrieb der Maischflügel in Maischbottichen von W. Hartmann (D. R. P. Nr. 133 967).

Einrichtung für eine ununterbrochene Maische- und Würzeherstellung mit nur drei Hauptgeschirren. Nach Deutsche Capital-Versorgungs-Bank (D. R. P. Nr. 135 538) wird die abgeläuterte Würze in zwei Theile getrennt, abgeleitet und gesammelt, und zwar zunächst, während die Würzepfanne noch für den

vorhergehenden Sud benutzt wird, durch Ueberpumpen in den alsdann leerstehenden Maischbottich, und hierauf in die Pfanne, sobald diese leer ist, wobei gleichzeitig der vorher in den Maischbottich abgeläuterte Theil der Würze ebenfalls in die Pfanne abgelassen wird. Auf diese Weise wird wesentlich an Zeit erspart und keines der drei Geschirre steht unbenutzt.

Einrichtung zum Abläutern von Bierwürze. Nach F. Rutschmann (D.R.P. Nr. 131 092) sind in dem Bottich *a* (Fig. 28) lothrecht verschiebbar gelochte Senkböden *b* und *c* angeordnet, von denen der obere *c* mit kleineren Löchern als der untere Boden *b* versehen und ferner als Filter ausgebildet ist. Beide Senkböden können sowohl unabhängig von einander, als auch gleichzeitig mit einander gehoben und gesenkt werden. Nach Beendigung des Maischens wird die gesammte Maische auf den unteren Senkboden *b* gebracht und hierauf die Trebermasse, welche auf dem Boden *b* zurückbleibt, durch Herablassen des oberen Bodens *c* ausgepresst. Sodann werden beide Senkböden gemeinsam langsam nach unten bewegt, wobei die Würze, welche sich unter dem Senkboden *b* angesammelt hat, von unten unter Druck durch die zusammengepresste Trebermasse und den Filterboden *c* hindurchgedrückt und dann im filtrirten Zustand aus dem Bottich abgeleitet wird. — Abläutern von Bierwürze nach J. Wild (D. R. P. Nr. 124 420).

Fig. 28.

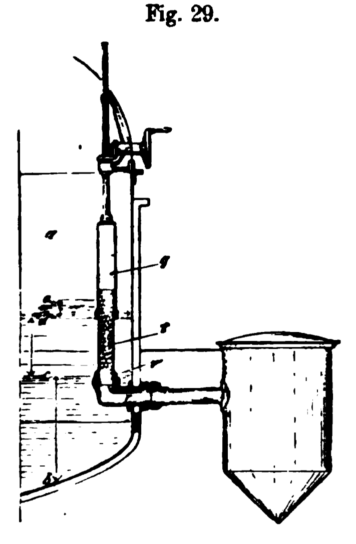


Läuterbottich mit mehreren am Boden des Bottichs abschliessbaren Läuterrohren von W. Hartmann (D. R. P. Nr. 128 442). Die die Läuterrohre abschliessenden Hähne, Schieber oder Ventile sind direct am Boden des Läuterbottichs angeordnet, wodurch das Ablaufen aller Läuterrohre ganz gleichmässig ist und ein Ansaugen von Luft nicht stattfindet. Die Abschlussorgane der Läuterrohre können von einer vor dem Bottich gelegenen, leicht zugänglichen Stelle aus bewegt werden.

Abziehen von Würze aus Maische. Wenn nach H. Bock (D. R. P. Nr. 131 396) die Maische sich im Bottich *a* (Fig. 29 S. 420) absetzt, so bilden sich drei Zonen: eine untere, vorwiegend aus Trebern bestehende Zone *bc*, eine mittlere vorwiegend aus Würze bestehende Zone *dc* und eine obere Zone *de*, welche die leichteren schwimmenden Trebertheile enthält. Zum Zweck des Abziehens der Würze aus der mittleren Zone *cd* ist das Abflussrohr *r* mit dem Ventilsitz *v* innerhalb der untersten Zone *cb* angeordnet. Der Ventilsitz setzt sich nach oben in einen hohlen Siebcylinder *t* fort, den eine auf- und niederbewegliche Glocke *g* umfasst, deren unterer Rand auf den Ventilsitz *v* passt. Durch

Niederbewegen der Glocke *g* bis zur oberen Grenze der Zone *cd* kann die innerhalb dieser Zone befindliche Würze abgezogen werden, während bei weiterer Niederbewegung der Glocke *g* bis auf den Ventilsitz *v* der Siebcylinder ganz überdeckt und das Abziehrohr vollkommen abgeschlossen wird.

Fig. 29.



Herstellung eines möglichst geschmackfreien Farbmalzauszuges. Nach M. Schramm (D. R. P. Nr. 127925) wird das Farbmalz auf kaltem Wege ausgelaugt, die Flüssigkeit sodann gefiltert und bis zur Dichte der Zuckercouleur eingedampft. Die auf diese Weise erhaltene Flüssigkeit wird durch einen Filterapparat getrieben und darauf auf die Consistenz der Zuckercouleur eingedampft. Die so erhaltene Bierfarbe ist geschmackfrei und besitzt nicht den brenzlichen Beigeschmack des bisher gebräuchlichen sog. Farbebieres. Ueberdies hat sie die Eigenschaft, beim Färben von Bier dem Schaum einen gelblichen Ton mitzutheilen. Biere, die hiermit gefärbt werden, erleiden nicht die geringste Veränderung; sie bleiben bei jeder beliebigen Menge des ihnen zugesetzten Farbmalzauszuges vollkommen blank, auch findet dabei keine Nachtrübung des Bieres statt.

Zur **Herstellung geschmackloser Farbmalzabkochungen** werden nach M. Weyermann (D. R. P. Nr. 135544) dem feingeschroteten Farbmalze, je nach dessen Beschaffenheit, 5 bis 10 Proc. ausgeglühte Holzkohle, Thierkohle oder eine andere Kohle, die keine in Wasser löslichen Stoffe enthält, zugefügt, worauf man das Farbmalzschrot mit Wasser auskocht und die erhaltene Auskochung im Läuterbottich oder auch vermittels Filterpressen von den Farbmalztrebern, die noch mit heissem Wasser vollständig ausgelaugt werden, in bekannter Weise trennt. Die Auskochung kann entweder der im Maischbottich befindlichen Darrmalzmaische oder der Würze im Hopfenkessel zugefügt oder nach dem Filtriren durch ein Bierfilter zu einem Extract, der direct zur Färbung von Bier benutzbar ist, eingedickt werden. Will man die nur in sehr geringer Menge im Farbmalze enthaltenen unlöslichen Kohlenhydrate durch Malzdiastase in lösliche überführen, um eine höhere Extractausbeute aus dem Farbmalze zu erzielen, so setzt man der im Kessel befindlichen Farbmalzschrot-Wassermischung 10 bis 15 Proc. sehr helles diastasereiches Darrmalzschrot zu und erwärmt die Mischung unter beständigem Maischen bis zur Verzuckerungstemperatur von etwa 62°;

bei dieser Temperatur wird 1 Stunde gemaischt, alsdann die Kohle zugefügt und gekocht.

Caramelisirung und Dunkelfärbung von Bierwürze. Nach J. A. Ruckdeschel (D. R. P. Nr. 126 957) lässt man heisse Würze von nicht unter 20° Balling über einen geheizten Berieselungsapparat laufen und setzt sie dabei der Einwirkung eines Stromes steriler heisser Luft aus.

Sudhauseinrichtung von R. Dietsche (D. R. P. Nr. 130 257). Die Braupfanne kann mittels einer hydraulischen Hebevorrichtung in der Höhenvorrichtung aus einer Stellung unterhalb des Maisch- und Läuterbottichs in eine Stellung über demselben gehoben werden, wodurch die Maischpumpe und die Würzepumpe entbehrlich werden. Dabei fliesst in gehobener Stellung der Braupfanne das in den Heizrohren der letzteren gebildete Condenswasser selbstthätig in den Dampfkessel zurück.

Dampfkochapparat für Brauereizwecke von Schäfer & Langen (D. R. P. Nr. 131 101). Die einzelnen parallelen Ebenen der Schlangenrohre sind durch fortlaufende Rohrbündel erhitzt, welche in senkrechter, schräger oder wagrechter Lage stehen und beim Rotiren des Apparates sich zwischen den Abstreichern bewegen können.

Vertheilung des Dampfes in den Heizrohren von Braupfannen u. dgl. Nach W. Hartmann (D. R. P. Nr. 135 540) ist innerhalb des Heizrohres das Dampfvertheilungsrohr excentrisch angeordnet und nur auf der unteren Seite, sowie am Ende mit Löchern versehen.

Dampfbraupfannen mit Röhren-Heizkörper erfordern nach K. Fehrmann (W. Brauer. 1902, 505) weniger Kohlen als Feuerkochung.

Das Sudhaus der Radeberger Brauerei beschreibt E. Haack (W. Brauer. 1902, 53) unter ausführlicher Angabe des Dampf- und Kraftverbrauches.

Den Einfluss der Dampfkochung auf die Dampfanlagen der Bierbrauereien bespricht C. Eberle (Z. Brauw. 1902, 497). Die Einführung der Dampfkochung ermöglicht eine Vervollkommnung in der Wärmeausnutzung der Gesammtdampfanlage der Brauereien, die mit der Feuerkochung undenkbar ist; hierin liegt der Vortheil der Dampfkochung und von der richtigen Würdigung und Wahrnehmung dieses Vortheiles wird der wirthschaftliche Erfolg der Dampfkochung in erster Linie abhängen.

Filterpressen für Brauereien beschreibt Th. Ganzenmüller (Z. angew. 1902, 187).

Vorrichtung zum Vorkühlen von Bier und Würze von E. Hecht und M. Florstedt (D. R. P. Nr. 128 933) besteht im Wesentlichen aus einer spiral-, ring- oder wellenförmig gestalteten, zur Aufnahme der zu kühlenden Flüssigkeit dienenden Rinne, die von einem trichterförmigen Deckel überdeckt ist. Letzterer ist dazu bestimmt, die Verdunstungsdämpfe zu sammeln und einem central gelagerten Ab-

leitungsrohr zuzuführen, in welchem in bekannter Weise zum Absaugen der Dämpfe und zum gleichzeitigen Nachsaugen frischer Luft durch im Deckel vorgesehene Oeffnungen Dampfdüsen angeordnet sind.

Geschlossenes Kühlschiff mit Trubabsonderungsvorrichtung. Nach V. Lapp (D. R. P. Nr. 135 541) ist das Gefäss, dem die Würze durch ein Rohr zugeführt wird, mit einem trichterförmigen Boden versehen, an welchen sich der zur Aufnahme des Trubes bestimmte Cylinder anschliesst.

Rieselkühler von G. Katzenstein (D. R. P. Nr. 128 029) ist wie die meisten Rieselkühler aus mehreren Kühlrohren zusammengesetzt, die entweder senkrecht über einander oder in Zickzackform angeordnet sind. Um nun ein Abstürzen der zu kühlenden Flüssigkeit von den Kühlrohren in die gekühlte Flüssigkeit zu verhüten, wird hierbei der Querschnitt der Rohre bez. die Ausladung der Zickzacklinie, in welcher sie über einander angeordnet sind, nach unten zu vergrössert, so dass, falls von einem oberen Rohr Flüssigkeit abstürzt, dieselbe durch das darunter befindliche Rohr aufgefangen wird.

Gegenstromkühler für Würzen und Flüssigkeiten aller Art. Nach C. G. Bohm (D. R. P. Nr. 127 623) wird die zu kühlende Flüssigkeit durch ein flaches bandförmiges Rohr geführt, das in einem durch versetzt angebrachte Wände in Zellen abgetheilten Kasten schlangenartig angeordnet ist. Das Kühlwasser wird dabei so geleitet, dass Schächte zwischen den an einander vorbeifliessenden Kühlmittelströmen entstehen, wodurch letzteren noch durch Luftkühlung Wärme entzogen und dadurch der Wasserverbrauch vermindert werden kann.

Infection der Würze auf dem Kühlschiffe. Nach T. Chrzaszcz und Luff (Z. Brauw. 1902, 81) können manche Bierschädlinge (Pediokokken, Säurebakterien, wilde Hefen) in die Kühlschiffwürze fallen, ohne dass sie im Biere oder im Hefebodensatze zu merkbarer Entwickelung kämen. Es muss also ein theilweises Ueberwuchern selbst typisch bierschädlicher Keime durch die Hefe stattfinden. Nicht mit Unrecht fürchtet man aber von jeher für das Kühlschiff die Nachbarschaft von Putzereien, Trebertrockenapparaten, Dungstätten und Stallungen, verkehrsreichen Strassen u. dgl., und stellt als erste Bedingung für den Standort desselben freie und geschützte Lage auf. Es ist nicht zulässig, die Kühlschiffinfection allein herauszugreifen und für sich zu behandeln. Denn die Infection nimmt auf dem Kühlschiff ihren Anfang und setzt sich durch die Leitung fort, zunächst bis in den Bottich. Mancher Bierschädling, der in die Kühlschiffwürze gefallen ist und durch die Gährmethode vielleicht gar nicht nachgewiesen werden kann, wird in der Leitung hängen bleiben und vermag sich hier allmählich anzupassen und zu vermehren, so dass schliesslich die Haltbarkeit des Bieres in Frage steht. Zur Unterstützung dieser Anschauung sei darauf verwiesen, dass man bei Betriebsstörungen durch Organismen immer wieder die Wahrnehmung macht, dass die Leitungen vom Kühlschiff bis zum Bottich sich in schlechtem Reinlichkeitszustande befinden und dass der

Uebelstand nach gründlicher Desinfection und Reinigung meist verschwindet.

Vorrichtung zum Abscheiden der Würze von den Trebern. Nach E. de Meulemeester (D. R. P. Nr. 131 278) wird die Maische unter mässigem Druck mehrmals nach einander durch eine Anzahl die Treber zurückhaltender Filterschläuche hindurchgeführt, welche sich innerhalb poröser Filterzellen befinden und an ihren unteren Enden rasch zu öffnen und zu schliessen sind. Zwischen jeder einzelnen Abläuterung werden die Treber aus den Schläuchen durch Oeffnen derselben entleert und mit warmem Wasser aufgemaischt.

Sudverfahren zur Herstellung von hoch oder niedrig vergährenden Bierwürzen. Nach A. Eckardt (D. R. P. Nr. 133 960) werden zur Maische Aetzalkalien oder kohlensaure Alkalien bez. Erdalkalien bis zur Zerstörung der Verzuckerungs- bez. Gährungsfähigkeit zugesetzt. Hiernach wird der die Verzuckerung bez. Gährung hindernde Einfluss des Alkalis durch Zusatz von Mineralsäure bis zur schwach sauren Reaction in geringerem oder höherem Grade wieder aufgehoben. — Das Verfahren wird von Holzner u. A. scharf verurtheilt (Z. Brauw. 1902, 410, 616 u. 796). — Dasselbe Verfahren wird von der Gesellschaft für angewandte Gährungschemie und Gährungstechnik empfohlen, von Windisch (W. Brauer. 1902, 120) verworfen.

Das Rutschmann'sche Sudverfahren ist nach C. Bleisch (Z. Brauw. 1902, 4) eine Art des Kesselmaischverfahrens; ein Versuch damit fiel nicht sonderlich günstig aus.

Drei Sudverfahren wurden in der Versuchsbrauerei von K. Michel geprüft. Das Verfahren, die Einmaischung im Maischkessel vorzunehmen, ist unter allen Verhältnissen der Einmaischung im Maischbottich vorzuziehen. Von diesen ist wieder das Lautermaischverfahren vorzuziehen, weil die Würze vom gleichen Malz rascher abläuft, die Extractausbeute etwas höher geht, und die Würze im Hopfenkessel einen noch viel schöneren Bruch mit hochfeinem Glanz gewinnt, als bei der Dickmaischkochung. Die Dickmaischkochung nach Vollmann-Windisch kann wohl bei rasch verzuckerungsfähigem Malz angewendet werden, sie ist aber in der Ausführung der Arbeit schwieriger wie die Kesselmaischung und bleibt auch in der Extractausbeute gegenüber der Kesselmaischung zurück. (J. d. Ak. f. Brauer v. C. Michel 1902.)

Den Verlauf des Stärke- und Eiweissabbaues untersuchten W. Windisch und R. Hasse (W. Brauer. 1902, 192). Es wurden Proben entnommen: 1. unmittelbar nach dem Einmaischen (beim Ablassen der ersten Maische), 2. unmittelbar nach dem Aufmaischen auf 70° (56° R.), 3. nach halbstündiger Verzuckerung bei 70° (beim Ablassen der zweiten Maische), 4. beim Abmaischen. — Der Gesammtstickstoff in der aufgekochten Maische zeigt von der ersten bis zur vierten Spalte eine langsame, aber stetige Zunahme. Dagegen nimmt der Gesammtstoff in der ursprünglichen Maische von 1 zu 2 ab, dann wieder

	Sofort nach dem Einmaischen	Sofort nach dem Aufmaischen auf 70°	Nach halbstündiger Verzuckerung bei 70°	Beim Abmaischen
Spec. Gewicht	1,07190	1,07638	1,07799	1,07820
Extract Proc. Bllg.	17,43	18,45	18,82	18,86
Extract in 100 cc Würze . . g	18,68	19,86	20,29	20,34
Maltose in 100 cc Würze . . g	12,52	13,34	13,50	13,38
Maltose in 100 g Extract . . g	67,02	67,17	66,54	65,78
Rohrzucker in 100 cc Würze . g	1,58	1,68	1,52	1,64
Rohrzucker in 100 g Extract . g	8,46	8,46	7,49	8,06
Dextrin in 100 cc Würze . . g	2,05	2,10	2,50	2,75
Dextrin in 100 g Extract . . g	10,97	10,57	12,32	13,52
Stickstoff in dem beim Aufkochen coagulirtem Eiweiss in 100 cc Würze . . . . g	0,0103	0,0068	0,0056	0,0070
Gesammtstickstoff in 100 cc aufgekochter Würze . . . . g	0,1515	0,1520	0,1556	0,1626
Gesammtstickstoff in 100 cc ursprünglicher Würze . . . g	0,1618	0,1588	0,1612	0,1696
Stickstoff in beim abermaligem Kochen ausgeschiedenem Eiweiss in 100 cc . . . . . . g	0,0022	0,0021	—	0,0022
Stickstoff im gesammten coagulirten Eiweiss in 100 cc Würze g	0,0125	0,0089	—	0,0092
Dasselbe in Proc. des Gesammtstickstoffes . . . . . Proc.	7,73	5,60	—	5,42
Durch Bleiacetat fällbarer Stickstoff in 100 cc Würze . . . g	0,0222	0,0231	—	0,0196
Dasselbe in 100 Th. Gesammtstickstoff . . . . Proc.	13,75	14,57	—	11,56
Durch Phosphorwolframsäure fällbarer Stickstoff in 100 cc Würze g	0,0223	0,0320	—	0,0432
Dasselbe in 100 Th. Gesammtstickstoff . . . . Proc.	13,75	20,13	—	25,45
Säure-Amid-Stickstoff in 100 cc Würze . . . . g	0,0085	0,0080	—	0,0100
Dasselbe in 100 Th. Gesammtstickstoff . . . . Proc.	5,28	5,03	—	5,91

zu, so dass er in 3 etwa den Werth der ersten Spalte wieder erreicht, um ihn in 4 nicht unwesentlich zu überschreiten. Dieser Unterschied rührt daher, dass das coagulirbare Eiweiss von 1 auf 2 durch das Kochen der ersten Maische eine deutliche Abnahme um etwa $^1/_3$ seines ursprünglichen Werthes aufweist, während in dieser Zeit die übrigen Stickstoffverbindungen nicht oder nur sehr wenig zunehmen. Während der halbstündigen Ruhe bei 70° findet eine merkliche Zunahme des Gesammtstickstoffs statt unter gleichzeitiger Abnahme des coagulirbaren Eiweiss. Diese Erscheinung deutet auf einen durch das Eiweiss spaltende Enzym bewirkten Abbau von Eiweissstoffen hin. — Man kann annehmen, dass der gut aufgelöste Theil des Malzkorns schon bei einer Temperatur von nicht

mehr als 62° wenigstens bei hellem Malz von normaler diastatischer Kraft so schnell verzuckert wird, dass es sich bei dem eigentlichen Maischprocess nur noch darum handelt, die in den nicht vollständig aufgelösten Theilen des Korns, also besonders in harten Spitzen vorhandene Stärke gleichfalls zu lösen, und dass, soweit nicht Malz von besonders schlechter Auflösung in Frage kommt, die Hauptverzuckerung längst beendet ist, ehe die „Verzuckerungstemperatur" von 70° erreicht wird.

Die Extractausbeute in der Praxis bespricht eingehend W. Windisch (W. Brauer. 1902, 123 u. 166); er führt aus, dass die bislang geübte Berechnung der Ausbeute falsch ist.

Fehlerquellen bei der Beurtheilung der Sudhausarbeit. Nach W. Windisch und R. Hasse (W. Brauer. 1902, 339) hat die Art des Maischverfahrens und des Hopfenkochens nur wenig Einfluss. — Um den Einfluss des Brauwassers festzustellen, wurden mehrere Malze mit verschiedenen Wässern nach dem Congressverfahren gemaischt und zwar wurden zu diesem Zweck gewählt: 1. destillirtes Wasser; 2. das Brauwasser der Versuchsbrauerei mit einem Gesammtrückstand von 0,52 g im Liter; 3. das Brauwasser einer Dortmunder Brauerei mit 1,11 g im Liter; 4. eine gesättigte Gipslösung. Der scheinbare Extractgehalt in 100 Th. Malztrockensubstanz war bei Verwendung verschiedener Maischwässer:

	Destillirtes Wasser	Wasser der Versuchsbrauerei	Wasser der Dortmunder Brauerei	Gipswasser
Helles Malz	75,20	75,80	76,69	79,90
Mittelfarbig von Typus 57	72,42	73,02	73,62	77,25
„ „ „ 66	73,77	74,36	75,30	78,35
Dunkles Malz	71,09	70,90	71,78	73,73

Schon die Verwendung des Maischwassers der Versuchsbrauerei an Stelle von destillirtem Wasser würde bei den hellen und mittelfarbigen Malzen eine scheinbare Erhöhung des Extractgehaltes in der Trockensubstanz von etwa 0,6 Proc. bewirken, während das Wasser der Dortmunder Brauerei diesen Betrag bis auf 1,5 Proc. erhöht. Bei mit Gips gesättigtem Wasser würde die scheinbare Erhöhung gar bis zu 5 Proc. betragen. Wenn auch dieser letzte Fall in der Praxis kaum vorkommen dürfte, so ist die Abweichung doch auch in den andern Fällen so gross, dass sie in irgend welcher Weise berücksichtigt werden muss. Es ist deshalb zu erwägen, ob es nicht angebracht ist, in besonderen Fällen auch im Laboratorium mit dem Sudwasser der betreffenden Brauerei, statt mit destillirtem Wasser zu maischen.

Sudhausausbeute. Nach C. Bleisch (Z. Brauw. 1901, 317 u. 571) entstehen die Verluste in der Ausbeute wohl hauptsächlich bei der Sudhausarbeit im Läuterbottich. Sie werden bedingt durch die in

den Trebern noch sitzende unaufgelöste Stärke, deren jeweilige, oft sehr wechselnde Menge zunächst durch die mehr oder weniger gute Auflösung des Malzes, ferner aber auch besonders durch die Arbeit der Schrotmühle beeinflusst wird. Die Schrotmühle hat aber als solche mit der Sudhausanlage und ihren Beziehungen zur Ausbeute nichts zu thun. Zweitens werden die Ausbeuteverluste aber auch bedingt durch die Würzemengen, welche durch die Treber zurückgehalten werden.

Albumosengehalt der Würzen. Nach Zeidler und M. Nauck (W. Brauer. 1902, 101) soll man zur Erzielung albumosenreicher Würzen bestrebt sein: 1. Ein Grünmalz mit möglichst langem Blatt- und Wurzelkeim darzustellen, 2. die Höhe der Würze im Hopfenkessel zu beschränken, 3. die Dauer des Hopfensudes zu kürzen, 4. langsames Maischen und besonders niedrige Maischtemperaturen zu vermeiden, 5. die Temperatur des Anschwänzwassers, so weit es die Umstände erlauben, zu erhöhen. — Die Frage, gibt eine solche (albumosenreichere) Würze schaumhaltigeres Bier, musste im vorliegenden Falle verneint werden. Man konnte bei Untersuchung der Biere (Flaschenbiere) keinen Unterschied in der Schaumhaltigkeit bemerken. Alle Biere, die mehr Albumose enthielten, hatten aber einen ausgesprochen milderen, runden Geschmack, der um so deutlicher hervortrat, je mehr Albumose vorhanden war. Unter 5 Proc. war der Unterschied schwerer zu erkennen.

Die Rolle der Stickstoffverbindungen in der Brauerei bespricht C. J. Lintner (Z. Brauw. 1902, 671); er hält das Vorhandensein eines peptischen Enzym noch nicht für erwiesen.

Caramelisirung der Bierwürze. G. Barth (Z. Brauw. 1902, 719) hält es für zweifelhaft, dass es gelingen wird, das Röstaroma statt auf der Darre erst im Sudhaus zu erzeugen. Der Röstprocess auf der Darre, bei dem auch die Spelze eine gewisse Rolle spielen kann, wird wohl auch fernerhin bei der Erzeugung von Bieren mit feinem Röstaroma den Hauptfactor bilden. Wurde doch auch durch Untersuchungen von Cerny gezeigt, dass gerade der Blattkeim bei hochabgedarrten Malzen von bedeutendem Einflusse auf die Farbe ist, und dass vielleicht gerade die Caramelisirungsproducte des Blattkeimes, eines an Stickstoffsubstanzen und Kohlenhydraten überaus reichen Organes, den eigentlichen Röstgeschmack hervorrufen.

Mikroskopische Bilder vom Maischprocess gibt P. Lindner (W. Brauer. 1902, 172).

Getrocknete Biertreber nach Th. Dietrich (Landw. Vers. 56, 207) sollen bei mässiger Wärme getrocknet und frei von brenzlichen und angebrannten kohligen Theilen sein. Sie sollen einen an Stroh erinnernden Geruch haben und, mit lauwarmem Wasser angerührt, weder sauer noch schimmelig riechen. Sie sollen, mit sterilem Wasser durchfeuchtet, bei Brutwärme keine Neigung zur Wucherung von Schimmelpilzen und Bakterien zeigen und geruchlos bleiben. Sie sollen lediglich aus Resten von Gerstenmalz bestehen. Als ungehörige Beimengungen sind beobachtet worden gemahlener verdorbener Mais, ferner

Putzabfälle von Malz, Gerste, sowie Mais- und Buchweizenschalen und Unkrautsamen.

Taschenkühler für Gährbottiche. Nach E. Vonnoh (D. R. P. Nr. 123 438) sind die den Schlangenweg für das Kühlwasser bildenden Stege bez. Kammern, sowie die seitlichen Verschlüsse des Kühlers ohne Nietung durch Einkniffung und Umbördelung der Kühlwände hergestellt.

Vergährung von untergährigem Bier, insbesondere in verhältnissmässig grossen Mengen auf einmal. Nach V. Lapp (D. R. P. Nr. 134 671) erfolgt die Vergährung von Anfang bis zu Ende unter Druck bei Einhaltung einer über 10° liegenden Temperatur, bis der grösste Theil des Zuckers vergohren ist, wobei als Druckmittel im Anfang der Gährung Druckluft oder Kohlensäure und im weiteren Verlauf der Gährung zu ihrer Beschleunigung Druckluft oder flüssige Luft verwendet werden kann.

Vorrichtung zur Einführung von Luft in gährende Würze oder dergl. in regelbarer Menge von M. Wallerstein (D. R. P. Nr. 130 626).

Verfahren zum Mischen von Flüssigkeiten mit Gasen, insbesondere zur Mischung von Bierwürze mit Luft und von Bier mit Kohlensäure. Nach H. Bolze und L. Nathan (D. R. P. Nr. 125 984) wird die Flüssigkeit mittels eines Rührwerks in eine Strömung versetzt, welche in dem Gefäss an dessen Peripherie aufsteigend, in der Gefässachse aber unter Bildung eines Trichters central absteigend ist. Zugleich wird unterhalb des diese Strömung im Gefäss erzeugenden Rührwerks das betreffende Gas eingeleitet.

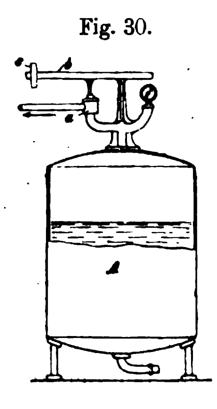
Verfahren zur sterilen Herstellung von Bier unter Umrühren des Bieres während der Gährung. Nach Nathan und Bolze (D. R. P. Nr. 135 539) wird die gährende Würze in einem geschlossenen, mit einem Rührwerk versehenen Gefäss innerhalb derjenigen Zeitperiode, während welcher etwa $^3/_4$ des gewünschten Alkoholgehaltes entstehen, abwechselnd in Ruhe gelassen und stark umgerührt. Dadurch werden die Hefezellen zu kräftigem Sprossen veranlasst und alsdann die Tochterzellen von den Mutterzellen rasch getrennt. Nachdem in der gährenden Würze der erwähnte Alkoholgehalt erreicht ist, lässt man das Rührwerk einige Zeit still stehen und die Hefe sich in klumpiger Form absetzen. Darnach setzt man das Rührwerk wieder in der Weise in Bewegung, dass die Hefeklümpchen in die Höhe gehoben, aber nicht zerschlagen werden und dabei als Klärmittel wirken. Nach Beendigung der Hauptgährung wird zur Entfernung des Jungbouquets Kohlensäure durch das Bier hindurchgeführt.

Nathan's Brauverfahren soll folgende Vortheile haben: Die sterile Bierbehandlung schafft Sicherheit in der Herstellung des Bieres, soweit die Gährung desselben in Betracht kommt. Die Beschleunigung der Gährung ermöglicht kleine Räume und den Wegfall von Gährkellern. Die Beseitigung der Lagerzeit bedingt den Wegfall von Lagerräumen und

die Vermeidung der Festlegung grosser Capitalien im Lager. (W. Brauer. 1902, 15 u. 597.)

Beschleunigung der Nachgährung des Bieres. A. Hempel (D. R. P. Nr. 126 313) nimmt die Nachgährung des Bieres in einem geschlossenen Gefäss *A* (Fig. 30) vor, lässt den Kohlensäuredruck in letzterem bis zu einer gewissen Höhe steigen und nun die in und über dem Biere sich befindende unreine Kohlensäure so lange mit Hilfe eines selbstthätig wirkenden Spundventils abblasen, bis der Druck im Behälter verschwunden oder auf ein Minimum gesunken ist. Das Abblasventil schliesst sich hierauf wieder und bleibt so lange geschlossen, bis wieder der Maximaldruck in dem Gefäss *A* erreicht wird und das geschilderte Spiel von Neuem beginnt. Mit der Kohlensäure wird auch aus dem Biere der Luft entfernt, deren Anwesenheit, wie der Erfinder beobachtet hat, die Kohlensäure verhindert, mit dem Biere die eigenartige Verbindung einzugehen, welche dem Biere den frischen, reifen Geschmack gibt. Das zu diesem Verfahren benutzte Spundventil *a* ist mit einem hohlen Belastungshebel *b* verbunden, auf dem ein verschiebbares Gewicht *c* angeordnet und der im Innern mit einem beweglichen Gewicht (Quecksilber, Kugeln, Rollen u. s. w.) belastet ist. Wird das Ventil *a* durch den Druck im Innern des Behälters *A* gehoben, so rinnt das Quecksilber im Innern des Hebels *b* über den Drehpunkt hinweg nach der anderen Seite des Hebels, so dass die Belastung des Ventils verringert und das Ventil weiter angehoben wird, bis der Druck im Gefäss auf ein Minimum gesunken und das Gewicht *c* den Hebel wieder abwärts zieht und das Ventil schliesst.

Fig. 30.



Der Vergährungsgrad. Nach M. Delbrück (W. Brauer. 1902, 397 u. 635) ist der Vergährungsgrad auf dem Bottich abhängig a) von der Zusammensetzung der Würze: *α*) vom Gehalt an Maltose und Dextrin, event. auch von Maltodextrin, in der Regel wird nur die Maltose auf dem Bottich vergohren, — *β*) von Beschaffenheit und Menge der Stickstoffstoffe, denn von ihnen hängt die Beschaffenheit der Hefe ab, — reiche Stickstoff-Ernährung gibt energische Entwickelung der Gährung, aber auch eine Bruchhefe und deshalb vielfach trotzdem geringe Vergährung (siehe auch unter *δ*). Es sind zu unterscheiden Albumosewürzen und Amidwürzen. *γ*) von den Salzen — darüber weiss man noch wenig; *δ*) von der Ausscheidung indifferenter, Hefe fällender Stoffe: Trub, Hopfenharz und Eiweissausscheidungen; es gibt die Vergährung hemmende, aber auch sie fördernde indifferente Stoffe; b) von den Heferassen: Staubhefen geben hohe Vergährung, Bruchhefen niedrige Vergährung, Maltosehefe niedrige Vergährung (Saaz), Maltodextrinhefe hohe Vergährung (Frohberg); — c) von dem physiologischen Zustand der

Hefe: geile Hefe: hohe Vergährung, träge Hefe: niedrige Vergährung, — geile Hefe entsteht durch Förderung der Sprossthätigkeit: geringer Aussaat, starke Lüftung, hohe Temperatur, — träge Hefe entsteht durch Hemmung der Sprossthätigkeit: grosse Aussaat, wenig Lüftung, niedrige Temperaturen; — d) von der Temperaturführung: kalt abgestellt (4° R.), bei 7° R. sofort und scharf heruntergekühlt gibt geringe Vergährung, wärmer abgestellt auf 8° R. längere Zeit gehalten, dann langsam abgekühlt gibt hohe Vergährung; doch ist diese Wirkung keine regelmässige, insbesondere spielt die Zusammensetzung der Würze, die Trubausscheidung hierbei eine grosse Rolle. — Die höchste Vergährung bringt eine wüchsige und zugleich enzymreiche Hefe hervor. Zymasereiche Hefe gibt nicht immer hohe Vergährung, denn der Reichthum an Zymase fällt vielfach mit dem Bruchcharakter der Hefe zusammen. — Es ist zu unterscheiden die Hefe in ihrer Beschaffenheit, wie sie zur Aussaat kommt, und in der Beschaffenheit, welche sie in ihrer Entwickelung in der betreffenden Würze annimmt. — Die Ueberführung der Hefe aus dem trägen in den geilen Zustand und umgekehrt vollzieht sich allmählich, die Umwandlung nimmt bei jeder weiteren Durchführung zu, wenn die Beeinflussung eine consequente ist. Allmählich ist die Beeinflussung deshalb, weil die Hefeernte zu einem Drittel bis zur Hälfte aus alten Zellen besteht.

Wärmere Gährung als bei 5° (4° R.) empfiehlt W. Windisch (W. Brauer. 1902, 664). Die normale Bierhefe ist eine Warmhefe gegenüber den wilden Hefen, die Kalthefen sind. Wird die Würze bei wärmerer Temperatur angestellt, so kommt die normale Hefe sofort in flotte Thätigkeit und unterdrückt die wilden Hefen so, dass man in der That in der Lage ist, eine mit wilder Hefe verunreinigte Anstellhefe binnen Kurzem zu reinigen, von der wilden Hefe zu befreien. Wärmere Gährung bedingt reinere Hefen und haltbarere Biere. — Durch wärmere Gährführung wird die Gährdauer auf dem Bottich abgekürzt. Unsere Gährbottiche sind keine idealen Gefässe, und je eher man das Bier herunterbekommt und in des Fasses sicherer Hülle bergen kann, um so besser ist es. Der Gährkeller wird quantitativ leistungsfähiger. — Wärmere Gährführung bedingt in vielen Fällen einen höheren Vergährungsgrad. Das Bestreben muss es sein, auf dem Gährbottich alles leicht Vergährbare zu vergähren. Im Bier muss nur noch so viel vergährbarer Stoff verbleiben, als zur nöthigen Kohlensäure-Entwickelung auf dem Lagerfass erforderlich ist. Kann man dieses Ziel in 5 Tagen erreichen, dann ist es besser, als wenn es in 10 und noch mehr Tagen erreicht wird. Einen guten Zweck hat die Zehntel-Procent-Vergährung in den letzten Tagen der Bottichgährung sicher nicht. Biere, die in 3tägiger Gährung, die durch wärmere Gährung und Bewegung der Würze während der Gährung ermöglicht wurde, erzeugt waren, liessen in Bezug auf Wohlgeschmack, Schaumhaltigkeit und Schneid nichts zu wünschen. Hohe Vergährung wird von vielen oft vergebens angestrebt. Eines der zunächst liegenden Mittel ist die wärmere Gähr-

führung. Ein in den zulässigen Grenzen hoher Vergährungsgrad gibt Anwartschaft auf haltbare Biere.

Herstellung alkoholfreier, kohlensäurehaltiger Getränke durch Gährung. Nach H. F. Pitoy (D. R. P. Nr. 130 625) dient zur Herstellung des Getränkes das Ferment Leuconostoc dissiliens, das in gährungsfähige Zuckerlösungen eingebracht wird und diese in Kohlensäure und Dextranose spaltet, ohne Alkohol zu erzeugen.

Reinigungsverfahren für die Gährungsindustrie. Um nach A. Sjöö (D. R. P. Nr. 133 895) in der Gährungsindustrie die Geräthe, Rohrleitungen und Räumlichkeiten von dem auf ihnen sich ansetzenden Schleim sowie von den dem Biere schädlichen, organischen Stoffen zu reinigen, wendet man eine Alkalihypochloritlösung an, welche mit Alkalihydrat im Verhältniss von $^1/_2$ bis 1 Th. des letzteren auf 1 Th. des ersteren versetzt ist.

Klären von freie Säuren oder saure Salze enthaltenden Flüssigkeiten, insbesondere von alkoholischen Getränken, wie Wein, Bier u. s. w. Nach H. Kaserer (D. R. P. Nr. 126 041) wird der zu klärenden Flüssigkeit eine Caseïnverbindung zugesetzt, welche durch die im Wein, Bier u. s. w. vorhandenen freien Säuren oder sauren Salze zerlegt wird, so dass das freigewordene Caseïn als feiner, amorpher Niederschlag, der die trübenden Bestandtheile zu Boden reisst, ausgefällt wird. Die geklärte Flüssigkeit wird von dem Niederschlag getrennt.

Bierfilter. E. Köppelmann (D. R. P. Nr. 127 832) empfiehlt das Verfahren zur Reinigung faserigen, körnigen oder anderen fein zertheilten Filtermaterials, wobei dieselbe durch eine unmittelbare und kräftige Wallung des Materials und erforderlichenfalls unter gleichzeitiger Verwendung von heissem oder kaltem Wasser oder Dampf ausgeführt werden kann.

Vorrichtung zum Verpichen von Fässern u. dgl. Nach O. Arlt (D. R. P. Nr. 129 672) wird in einem Gefäss, das in einem mit Wasser angefüllten Behälter angeordnet ist, der verpichende Stoff durch den bei Erhitzung des Wassers aufsteigenden Dampf in flüssigem Zustande erhalten und durch eine ebenfalls im Wasserbehälter angeordnete Pumpe nach der Ausspritzdüse befördert. Um nun bei dieser Vorrichrichtung die Temperatur des verpichenden Stoffes auf gleicher Höhe zu erhalten, ist auf dem Wasserbehälter, in welchem sich der verpichende Stoff befindet, ein Sicherheitsventil angebracht, welches sich bei Ueberschreitung eines bestimmten Dampfdruckes im Behälter öffnet, so dass eine Schwankung in der Erwärmung des Gefässes vermieden wird.

Vorrichtung zum Einleiten von flüssigem Pech o. dgl. und von Luft durch eine je einem Pech- und einem Luftrohr gemeinsame Spritzdüse in Fässer u. dgl. von O. Arlt (D. R. P. Nr. 132 263).

Die Schutzvorrichtung für die Fassöffnung beim Pichen soll nach J. Konstanjowetz (D. R. P. Nr. 135 612) für

verschieden grosse Fassöffnungen verwendet werden können. Zu diesem Zweck greifen zwei zum Theil in die Fassöffnung hineinreichende und zum Theil den Boden des Fasses von aussen bedeckende Blenden so in einander ein, dass sie den verschiedenen Fassgrössen entsprechend von und gegen einander verschoben werden können.

Würzen von Bier mittels gewürzter zum Bierausschank verwendeter Kohlensäure. Nach F. Reibestein (D. R. P. Nr. 135 543) werden die für Bierdruckapparate bestimmten eisernen Kohlensäureflaschen in leerem Zustande mit einem Extract beschickt und hierauf mit Kohlensäure gefüllt. Die Kohlensäure sättigt sich mit dem Aroma des Extractes und wird alsdann zum Ausschank des zu würzenden Bieres verwendet, wobei die Würze dem Biere sich mittheilt und letzteres im Geruch und Geschmack veredelt (?).

Apparat zum gleichmässigen Pasteurisiren und Abkühlen von mit Flüssigkeiten, insbesondere mit Bier gefüllten Flaschen von L. Gangloff (D. R. P. Nr. 126 945).

Praxis des Pasteurisirens. Nach C. Bleisch (Z. Brauw. 1902, 149) ist für eine wirksame Pasteurisation des Bieres das Aushalten von $^1/_2$ Stunde bei 70° unbedingt nothwendig. Bei dieser Temperatur wird die Hefe abgetödtet, zum Theil auch die Bakterien oder letztere werden derartig geschwächt, dass sie keiner Weiterentwickelung fähig sind. Dass hierbei ein gewisser Procentsatz Flaschenbruch auch bei gutem Flaschenmaterial mit in den Kauf genommen werden muss, ist selbstverständlich. Die Malze sollen aus nicht zu stickstoffhaltigen feinen Gersten hergestellt sein, im Blatt- und Wurzelkeim gut entwickelt bei genügend langer Tennenzeit.

Pasteurisirte Biere untersuchte H. Will (Z. Brauw. 1902, 703). In jedem Biere bilden sich nach dem Pasteurisiren Absätze von Hefezellen und Eiweissstoffen. Nach der Form der Ausscheidungen unterscheidet Will: 1. Glutinkörperchen. Bei diesen sind zu unterscheiden die sog. primären und die secundären. Erstere waren im Bier schon vor dem Pasteurisiren vorhanden. Ihre Beschaffenheit und ihr Aussehen sowie das Verhalten gegenüber Reagentien lassen erkennen, dass sie durch höhere Temperaturen verändert sind, dass sie den Pasteurisationsprocess mitgemacht haben. Die Glutinkörperchen sind theilweise zu anscheinend homogenen, glänzenden, gelblichbraunen Körnchen zusammengeschrumpft. Diese Merkmale tragen die sog. secundären Glutinkörperchen nicht, sie verhalten sich vielmehr genau so wie die aus der Würze während der Abkühlung ausgeschiedenen und die im Jungbier enthaltenen. — 2. Unbestimmt geformte und mit unbestimmt sichtbaren Umrissen versehene Flocken eiweissartiger Natur, welche möglicherweise auch noch gummöse Stoffe enthalten. Die Flocken sehen unter dem Mikroskope aus etwa wie verkleisterte Stärke mit Granulationen. Dieselben enthalten auch vielfach, direct erkennbar, entleerte Glutinkörperchen in grösserer Zahl. Geringe Mengen solcher Ausscheidungen finden sich auch bei im übrigen normalen Bieren vor. —

3. Eiweisshäutchen. Dieselben erscheinen ebenfalls mehr oder minder stark durch auf- und eingelagerte Glutinkörperchen granulirt. Auch diese Ausscheidungen bilden, allerdings ebenfalls nur in sehr geringer Menge, einen regelmässigen Bestandtheil der Absätze aus normalen Bieren. — 4. Eiweissflöckchen. Im Gegensatz zu den unter 2 aufgeführten sind dieselben sehr fein und erst durch Färbung mittels Anilinfarben nachweisbar. Meist handelt es sich zunächst nicht um Absätze, sondern um gleichmässige feine Trübungen. Die Flöckchen lassen sich beim Bewegen der Flasche in Form von Wölkchen, welche die Flüssigkeit durchziehen, erkennen. — Die Form der die Absätze pasteurisirter Biere zusammensetzenden Eiweissausscheidungen gibt vielfach einen Fingerzeig dafür, ob ein normales oder wenigstens von gröberen Fehlern freies Bier vorliegt. Die Absätze normaler Biere bestehen in der Regel nur aus Glutinkörperchen und zwar vorherrschend oder ausschliesslich aus primären. — Eine Hauptaufgabe wird es darum sein, diese Absätze auf das möglichst geringste Maass zu vermindern. Je weniger suspendirte Körper und nachträglich ausscheidbare Eiweisssubstanzen das Bier enthält, desto geringer werden die Absätze sein und desto länger wird es dauern, bis überhaupt Absätze entstehen. — Schon bei der Auswahl der Gerste muss grösste Vorsicht walten. Die Malze sollen aus möglichst stickstoffarmen feinen Gersten mit gut entwickeltem Blatt- und Wurzelkeim hergestellt werden. Mässig gehopfte Biere aus hoch und stark abgedarrten Malzen neigen weniger zu Eiweissausscheidungen als solche aus lichten Malzen. Die zur Pasteurisation bestimmten Biere seien möglichst frei von Infection, also von einer gesunden und reinen Gährung. Die Kräusenbildung während der Gährung sei eine kräftige. Dem Endvergährungsgrad suche man schon während der Hauptgährung möglichst nahe zu kommen. Zum Pasteurisiren soll nur gut ausgegohrenes und lange gelagertes Bier verwendet werden. — Durch scharfe Filtration, etwa durch Anwendung von Filtern mit Asbestmischung, werden unter Kühlhaltung des Filters die im Biere schwebenden Bestandtheile, die Hefezellen, die Glutinkörperchen, so weit als möglich entfernt. Auch dem Abfüllen ist Aufmerksamkeit zuzuwenden, und soll dasselbe in Flaschen, welche auf das peinlichste gereinigt sind, unter möglichster Vermeidung der Berührung des Bieres mit der Luft vorgenommen werden. Erfahrungen sprechen dafür, dass Absätze in demselben Maasse geringer werden, als atmosphärische Luft von dem zu pasteurisirenden Biere ferngehalten wird. — Der Verschluss der Flaschen erfordert ebenfalls grosse Sorgfalt. Sind im Uebrigen sämmtliche Bedingungen für die Herstellung eines haltbaren, den weitestgehenden Bedingungen genügenden Productes erfüllt, so kann die Verwendung mangelhafter Korke den Erfolg wieder in Frage stellen.

Für Flaschenbier ist nach Pankrath (Z. Brauw. 1902, 525) in erster Linie ein gut filtrirtes Bier, also ein solches, welches möglichst wenig Keime enthält, nothwendig, welches auf dem Wege bis zur Flasche möglichst vor neuer Infection zu bewahren ist. Wird dann darauf

geachtet, dass die Flaschen wirklich sauber gewaschen sind und möglichst keimfreies Spülwasser verwendet wird, so wird man eine genügend lange Haltbarkeit erzielen können.

Die Infectionsgefahr durch hölzerne Spunde bespricht P. Lindner (W. Brauer. 1902, 289).

Rothes Weissbier. Nach Schönfeld (W. Brauer. 1902, 637) nehmen Weissbierwürzen, welche nicht gekocht sind, allmählich eine blutrothe Farbe an, unter Umständen färben sich dieselben tiefviolett. Mit der Länge der Zeit nimmt die Farbentiefe der Würze zu. Eine Temperatur von 50° veranlasst die intensivste Verfärbung, während die lichtesten Würzen gewonnen werden, wenn bei sehr hoher Temperatur sehr kurz gemaischt wird. Es ist noch unentschieden, ob die Verfärbung direct auf die Wirkung eines Enzyms zurückzuführen ist oder auf einen Rest (Phenol-), welcher durch das Enzym aus einem glykosidartigen Körper freigemacht wird und durch den Sauerstoff der Luft oxydirt wird. — Gipshaltiges Wasser ist für Weissbiere von günstigem Einfluss auf die Haltbarkeit und der Farbenton der Weizenmalzwürzen bleibt licht, während ein nitrit- oder nitrathaltiges Wasser eine rothbraune Verfärbung verursacht und das Bier für die so schädliche Infection durch Pediococc. Sarcina zugänglich macht. Hierbei wird auf das Vorkommen von salpetersaurem Kalk in Tiefbrunnen, welche in der Nähe von Dünggruben liegen, hingewiesen. Betreffs der Verwendung von glasigem Weizen, der ja meist eiweissreich ist, zeigte sich, dass er stärkere Verfärbung hervorruft als mehliger. Die Verfärbungen können aufgehoben werden durch die gährende Hefe, wobei zu bemerken ist, dass sich mit der Erhöhung der Hefengabe die Entfärbung steigert. — Gegen die Verfärbungen schützt man sich am besten, wenn man nicht zu lange und nicht lange bei mittleren Temperaturen maischt, wenn man gipshaltige Wässer braucht, hingegen salpetersaure oder salpetrigsaure Salze enthaltende vermeidet, wenn man die Würze sofort anstellt, die Gährung warm führt und nach Zugabe von Kräusen die Biere nicht kalt stellt.

Zusammensetzung der Münchener Biere. E. Prior (B. Brauer. 1902, 352) untersuchte 17 dunkle und 15 helle Bierproben der grössten Brauereien Münchens:

	In 100 g Bier sind enthalten g					Berechneter		Farbe in n/100 Jodlösung
	Extract	Alkohol	Reducirende Zucker als Maltose berechnet	Dextrin	Säure als Milchsäure berechnet	Extractgehalt der Stammwürze	Vergährungsgrad	
				Dunkle Biere.				
Höchste Zahlen	7,94	4,11	3,14	3,50	0,23	14,16	57,34	38
Kleinste Zahlen	5,32	3,17	1,14	2,21	0,15	12,47	43,73	20
Mittelwerthe	6,52	3,64	1,81	3,22	0,18	13,52	51,79	30
				Helle Biere.				
Höchste Zahlen	5,99	4,13	2,16	3,23	0,19	13,17	64,27	12,5
Kleinste Zahlen	4,37	3,20	1,01	1,88	0,14	11,74	52,58	6,5
Mittelwerthe	5,27	3,66	1,61	2,26	0,17	12,35	57,32	9,1

Folgende Biere kamen nach Doemens auf dem Münchener Octoberfeste 1901 zum Ausschank:

	Münchener Märzenbier					Schwechater Märzenbier	Münchener Lagerbier	Lagerbier aus der Freiherrlich von Wendland-schen Brauerei in Bernried
	I	II	III	IV	V			
Scheinbarer Extractgehalt	4,95	5,18	4,43	4,8	5,27	4,0	4,84	5,22
Wirklicher Extractgehalt	6,93	7,31	6,58	6,72	7,41	5,75	6,56	6,56
Extractgehalt der Stammwürze . .	15,19	16,07	15,4	14,6	16,27	12,75	13,6	12,0
Alkoholgehalt . .	4,33	4,62	4,66	4,14	4,68	3,65	3,67	2,83
Scheinbarer Vergährungsgrad . . .	67,4	67,7	71,2	67,1	67,6	68,6	64,4	56,5
Wirklicher Vergährungsgrad . . .	54,4	54,5	57,6	54,0	54,4	54,9	51,7	45,3
Zuckergehalt . . .	1,73	2,06	1,71	1,7	2,6	1,96	1,96	2,44
Gesammtacidität (als Milchsäure berechnet) . . .	0,18	0,17	0,17	0,16	0,17	0,14	0,17	0,15

(7. J. der Münchener Brauerakademie.)

Nürnberger Biere untersuchte Schlegel (Nürnberger Amtsbl.):

Dunkle Biere.

Gehalt an	Niedrigster	Höchster	Mittlerer
Alkohol	2,88	3,75	3,42
Extract	4,75	7,42	6,17
Freier Säure (in cc Normalalkali)	1,35	2,60	2,16
Mineralbestandtheilen	0,1812	0,2456	0,2166
Berechneter			
Ursprünglicher Extractgehalt der Würze .	11,33	14,04	12,89
Vergährungsgrad	47,15	59,03	51,64
Theile Extract auf 1 Th. Alkohol	1,35	2,07	1,77

Helle Biere.

Gehalt an	Niedrigster	Höchster	Mittlerer
Alkohol	3,46	4,29	3,84
Extract	3,93	6,51	5,42
Freier Säure (in cc Normalalkali)	1,96	2,72	2,28
Mineralbestandtheilen	0,1333	0,2528	0,2036
Berechneter			
Ursprünglicher Extractgehalt der Würze .	11,21	13,99	12,84
Vergährungsgrad	52,67	67,87	57,69
Theile Extract auf 1 Th. Alkohol	0,91	1,75	1,43

Zusammensetzung des Münchener städtischen Leitungswassers, welches jetzt von den meisten Münchener Brauereien verwendet wird nach Doemens:

Abdampfrückstand	284 mg im Liter
Glührückstand	246
Kalk	106
Magnesia	30
Schwefelsäure	7,5
Chlor	1,6
Kieselsäure	7,0

Organische Substanz: 0,62 mg Sauerstoffverbrauch im Liter
Gesammthärte: 14,8°.
Salpetersäure: geringe Spuren.
Salpetrige Säure: nicht vorhanden.
Ammoniak: nicht vorhanden.

Verfahren zur Bestimmung des Wassergehaltes in festen Körpern und Flüssigkeiten nach Verein der Spiritusfabrikanten in Deutschland in Berlin (D. R. P. Nr. 130295). Nach diesem Verfahren wird der zu untersuchende Stoff zusammen mit einer Flüssigkeit, die einen höheren Siedepunkt als Wasser besitzt und sich mit Wasser nicht mischt, der Destillation unterworfen und das abdestillirte Wasser gemessen. Eine zweckmässige Aenderung des Verfahrens besteht darin, den zu untersuchenden Stoff zunächst mit einer hochsiedenden Flüssigkeit, etwa Schmieröl, der Destillation zu unterwerfen so lange, bis der grösste Theil des Wassers übergetrieben wird, darauf eine niedrige siedende Flüssigkeit, die ebenfalls mit Wasser nicht mischbar sein darf, etwa Terpentinöl, hinzuzufügen und so lange zu destilliren, bis alles Wasser und einige Cubikcentimeter Terpentinöl, welches die letzten Wasserreste mitnimmt und besonders auch die an den Wänden und im Kühler haftenden Wassertropfen mitreisst, übergegangen sind. Eine Bestimmung dauert nur 15 Minuten.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes in Gerste, Malz u. dgl. empfiehlt J. F. Hoffmann (W. Brauer. 1902, 301 u. 404) vorstehendes Verfahren.

Malzuntersuchung. F. Cerny (Oesterr. Brauerz. 1902, 17) empfiehlt die Keimhälften und Spitzenhälften getrennt zu untersuchen.

Für Analyse und Beurtheilung der Darrmalze empfiehlt E. Prior (B. Brauer. 1902, 51, 147 u. 287) folgenden Gang: I. 50 g Malzmehl werden mit annähernd 400 cc kaltem Wasser unter öfterem Umschütteln in einem $^1/_2$ Liter-Kolben 3 Stunden lang digerirt; dann füllt man auf 500 cc auf, schüttelt gut durch und filtrirt durch ein Faltenfilter. Man maischt nun 250 cc Flüssigkeit in der für die Analyse des Malzes üblichen Weise, kocht auf und bringt nach dem Erkalten wiederum auf 250 cc. — Die filtrirte Flüssigkeit dient zur Bestimmung a) der reducirenden Kohlehydrate als Maltose auf 100 g Malztrockensubstanz berechnet, — b) der Gesammtkohlehydrate; zu diesem Behufe werden 100 cc Flüssigkeit mit 7,5 cc Salzsäure von 1,13 spec. Gew. nach Sachse invertirt und in einem aliquoten Theil der neutra-

lisirten auf 200 cc aufgefüllten Flüssigkeit die Glukose nach Allihn bestimmt und schliesslich auf Stärke in 100 g Malztrockensubstanz umgerechnet. — II. 25 g Malzmehl dienen zur Bestimmung des Diastasegehaltes nach Lintner. Die Diastase wird in Gewichtsprocenten der Malztrockensubstanz angegeben. — III. Von der bei der üblichen Vermaischung des Malzes erhaltenen Malzwürze werden 25 cc auf 100 cc gebracht, wie oben nach Sachse invertirt, die gebildete Glukose nach Allihn bestimmt und auf Stärke in 100 g Malztrockensubstanz berechnet. Aus diesen Werthen und dem in der Malzwürze bei der üblichen Analyse ermittelten Maltosewerth werden berechnet: 1. Die vorhandenen Gesammtabbauproducte des löslichen Antheils und der beim Maischen gebildeten als Stärke berechnet nach III. 2. Die vorgebildeten im Malze enthaltenen löslichen Abbauproducte nach Ib. 3. Aus der Differenz zwischen 1 und 2 die bei der Vermaischung abgebaute Stärkemenge. 4. Aus der Differenz zwischen dem bei der üblichen Analyse erhaltenen und dem sub Ia erhaltenen Maltosewerth die bei der Vermaischung der Stärke gebildeten reducirenden Kohlehydrate. 5. Die Dextrinwerthe. Hierunter sind die Zahlen verstanden, welche man erhält: a) Wenn die in dem löslichen Malzantheil ermittelte Maltosezahl Ia auf Stärke berechnet von dem als Stärke berechneten Gesammtkohlehydratgehalt des löslichen Antheils Ib in Abzug gebracht wird: Löslicher Dextrinwerth des Malzes. b) Wenn die in der Malzwürze ermittelte Maltosezahl auf Stärke umgerechnet von dem als Stärke berechneten Gesammtkohlehydratgehalt des Malzes (III) in Abzug gebracht wird: Gesammtdextrinwerth des Malzes. c) Aus der Differenz zwischen dem nach sub 5b berechneten Gesammtdextrinwerth und dem sub 5a berechneten vorgebildeten Dextrinwerth ergibt sich der Dextrinwerth des bei der Vermaischung abgebauten Stärkeantheils. — 6. Die Menge Diastase, welche zum Abbau von 100 Th. Stärke erforderlich wäre. — 7. Die von 1 g Diastase abgebaute Stärke, gebildete Maltose und Dextrine. — 8. Die Mengen Stärke, welche von 1 g Diastase in 10 Minuten abgebaut worden sind. — 9. Das Verhältniss der bei der Vermaischung des Malzes gebildeten Maltose und der Gesammtmaltose zu ihren Dextrinwerthen. — In folgender Tabelle (S. 438 u. 439) sind die erhaltenen Zahlen zusammengestellt. Die mit fortlaufenden Nummern bezeichneten Malze sind ihrem Charakter nach geordnet. — 1. Extractwerthe. Die Extractausbeute der lichten Malze ist höher als die der dunkelen. Die mittlere Extractausbeute der ganz lichten Malze Nr. 1 bis 5 ist = 78,26 Proc., die der hellgoldfarbigen Malze 6 bis 9 = 77,50 Proc., der dunkelgoldfarbigen Malze 10 bis 13 = 76,37 Proc., der dunkelen Malze 14 bis 19 = 76,18 Proc., doch liefern auch unter den dunkelen Malzen die Malze 14 und 16 eine sehr hohe, den hellgoldfarbigen entsprechende Ausbeute. Malz Nr. 20 hat ausser Vergleich zu bleiben, da dasselbe ein überhitztes und so diastasearmes Product ist, dass die Stärke nicht vollständig beim Vermaischen abgebaut wurde. — 2. Diastasegehalt. Der Diastasegehalt der Malze schwankt inner-

halb sehr weiter Grenzen. So wurden in dem Malz Nr. 10 nur 0,529 g Diastase, in dem Malze 3 hingegen 2,11 g Diastase gefunden. — Wenn der Diastasegehalt der lichten, also nieder abgedarrten Malze höher als derjenige der höher ausgedarrten ist, so ergeben sich doch auch viele Ausnahmen; der Diastasegehalt des lichten Malzes Nr. 6 mit der Farbe 3,4 ist der nämliche wie der des dunkelsten Malzes Nr. 19 mit der Farbe 16,2; ebenso übertrifft auch der Diastasegehalt der dunkelen aromatischen Malze theilweise den der Malze von höherer Farbe und bei Malzen derselben Farbe, z. B. den Malzen Nr. 10 bis 13 zeigen sich grosse Unterschiede, die nicht ohne Einfluss auf das Verhältniss der Kohlehydrate, die Zusammensetzung der Würzen und die Beschaffenheit der Biere sein können. Schon diese Unterschiede zeigen, wie wichtig es ist, den Diastasegehalt der Darrmalze zu bestimmen. — 3. Gesammtabbauproducte. Die Unterschiede liegen zwischen 59,73 und 64,80 Proc.; wenn auch der Gehalt an Abbauproducten in den lichteren Malzen meist grösser ist als in den dunkelen, so finden sich doch auch bei den letzteren Malzen, wie Malz Nr. 10 von der Farbe 5,6 zeigt, Werthe, die sich der höchsten Zahl der lichten Malze nähern. Dagegen stehen die Abbauproducte nicht bei allen Malzen im Verhältniss zu ihrer Extractausbeute. So liefert z. B. Malz Nr. 8 mit dem niedersten Gehalt an Abbauproducten eine gleich hohe Ausbeute wie Malz Nr. 5, das den höchsten Procentsatz an Abbauproducten ergab. Dasselbe gilt für die vorgebildeten, wasserlöslichen Abbauproducte, denn auch hier lässt sich keine eigentliche Regelmässigkeit zwischen dem Gehalt an diesen und der Extractausbeute erkennen. Dagegen darf wohl angenommen werden, dass im Allgemeinen die Malze mit höherem Gehalt an wasserlöslichen Abbauproducten, wenn derselbe eine gewisse Grenze (überlöste Malze) nicht überschreitet, von der Tenne her die beste Lösung besitzen und auch beim Darrprocess entsprechend geschont wurden, wie dies bei Malz Nr. 11 mit 13,32 Proc. löslichen Abbauproducten der Fall sein dürfte. Als Beispiel für ein überlöstes Malz dürfte Nr. 8 anzuführen sein, da dasselbe eine sehr geringe Menge Gesammtabbauproducte, jedoch einen hohen Procentsatz löslicher Abbauproducte enthält. — Die im Charakter gleichen Malze Nr. 10 und 11 differiren im Gehalt an löslichen Abbauproducten um rund 3 Proc., doch besitzt, wie der niedere Diastasegehalt des Malzes Nr. 10 und die längere Verzuckerungszeit gegenüber dem Malze Nr. 11 zeigen, Malz Nr. 10 bei niederem Procentsatz an löslichen Abbauproducten weniger gute Lösung als Malz Nr. 11. Auch das für den Charakter des Malzes ausserordentlich hohe Hektolitergewicht bestätigt hier diese Annahme. — Hervorzuheben sind noch die Unterschiede in der Beschaffenheit der Würze und im Aroma beider Malze. Die Würze des besser gelösten Malzes Nr. 11 lief klar und war aromatisch, während von Malz Nr. 10 eine opalisirende Würze mit mässigem Aroma erhalten wurde. — 4. Die Werthe der durch Diastase abgebauten Stärke schwanken von 45,13 bis 52,5 Proc. Im Allgemeinen sind die abgebauten Stärkemengen in Malzen aus stärkearmen Gersten, sowie in

	1	2	3	4	5	6	7	8
Farbe der 10proc. Malzwürze $\left(\frac{n}{100}\text{Jodlösung}\right)$	1,7	1,6	1,7	2,0	2,2	3,4	4,0	4,3
Verzuckerungsdauer im Mittel, Minuten	22,5	17,5	12,5	12,5	12,5	27,5	22,5	12,5
Auf 100 Th. Malztrockensubstanz berechnet:								
Diastase	1,533	1,874	2,11	2,052	2,076	0,538	0,902	0,963
Extractausbeute	78,40	78,20	78,30	77,90	78,50	77,80	76,20	78,40
Gesammtabbauproducte (als Stärke)	63,12	63,83	63,60	63,04	64,80	62,45	61,85	59,73
Vorgebildete Abbauproducte (als Stärke)	12,27	11,33	13,35	11,99	13,58	11,51	11,13	14,60
Gesammtmaltose	52,97	53,56	52,75	51,44	52,03	48,79	48,36	51,91
Maltose in 100 Th. Extract .	67,56	68,49	67,37	65,65	66,28	62,71	63,47	66,21
Maltose der vorgebildeten Abbauproducte	8,81	8,45	10,18	9,20	9,86	8,38	7,35	11,18
Gesammtdextrinwerth . . .	12,80	12,95	13,49	14,46	15,37	16,10	15,91	10,72
Dextrinwerth der vorgebildeten Abbauproducte . .	3,90	3,30	3,68	3,24	4,23	3,55	4,15	3,98
Von Diastase abgebaute Stärke	50,85	52,50	50,25	51,05	51,20	50,94	50,72	45,13
Von Diastase gebildete Maltose	44,16	45,11	42,57	41,94	42,17	40,41	41,01	40,73
Von Diastase gebildetes Dextrin	8,90	9,65	9,81	11,22	11,14	12,55	11,76	6,44
Auf 100 Stärke trifft Diastase	3,02	3,55	4,20	4,02	4,05	1,06	1,78	2,13
Ein Gramm Diastase:								
a) baut Stärke ab . . .	33,18	28,07	23,82	24,87	24,66	94,47	56,22	46,87
b) bildet Maltose . . .	28,81	24,07	20,19	20,43	20,31	74,95	45,46	42,30
c) bildet Dextrin . . .	5,80	5,15	4,65	5,46	3,37	23,32	13,03	6,68
Ein Gramm Diastase baute in 10 Minuten Stärke ab . .	14,7	16,0	19,0	19,9	19,7	34,3	25,5	37,5
Auf 1 Th. Gesammtdextrin trifft Maltose	4,14	4,14	3,91	3,54	3,38	3,03	3,04	4,98
Auf 1 Th. durch Diastase erzeugtes Dextrin trifft Maltose	4,96	4,67	4,33	3,73	3,79	3,22	3,48	6,32
Säure als Milchsäure berechnet	0,69	0,62	0,59	0,50	0,78	0,74	0,65	0,89
Würzebeschaffenheit . . .	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar schw. arom.
Physikalische Beschaffenheit:								
Hektolitergewicht	54,1	55,4	54,8	52,6	55,0	55,2	52,6	53,0
Glasige Körner	2,0	1,0	7,0	1,5	2,5	0,0	2,0	4,0
Harte Körner	2,5	1,5	2,5	0,5	1,0	2,5	1,5	3,5
Braune Körner	0,5	2,0	2,0	1,5	4,5	6,0	9,0	8,0
Weisse mehlige Körner . .	95,0	95,5	88,5	96,5	92,0	91,5	87,5	84,5

9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
4,3	5,6	5,6	6,0	6,1	7,0	7,4	8,0	8,7	8,7	16,2	22,6
7,5	32,5	22,5	27,5	22,5	17,5	27,5	22,5	27,5	37,5	27,5	+ 60
1,133	0,529	0,923	1,184	0,764	0,904	0,769	0,787	0,770	0,641	0,535	0,165
7,60	76,30	76,90	76,40	75,90	77,60	74,50	77,80	74,90	76,50	75,30	71,20
4,00	62,76	60,46	61,23	63,41	60,08	61,72	63,20	60,99	62,05	62,54	58,84
4,10	10,48	13,32	11,64	12,34	10,95	11,29	11,01	12,44	11,38	13,13	9,83
9,49	46,54	47,77	47,14	46,30	46,84	45,01	47,15	44,79	48,43	45,18	36,30
3,78	61,00	62,12	61,70	61,00	60,36	60,04	60,60	60,37	63,31	59,98	50,99
9,15	6,67	9,03	8,58	7,63	6,74	7,45	7,89	7,87	8,09	7,87	5,07
16,98	18,55	15,08	16,45	19,42	15,58	18,96	18,40	18,44	16,04	19,62	24,35
5,37	4,14	4,74	3,49	5,09	4,55	4,24	3,51	4,96	3,69	5,66	5,02
49,93	52,28	47,14	49,59	51,07	49,18	50,43	52,19	48,55	50,67	49,41	49,01
40,34	39,87	38,74	38,56	38,67	40,10	37,56	39,26	36,92	40,34	37,30	31,24
11,61	14,41	10,34	12,96	14,33	11,03	14,72	14,89	13,48	12,35	13,96	19,38
2,27	1,08	1,96	2,23	1,50	1,84	1,55	1,51	1,59	1,27	1,09	0,337
44,07	98,73	51,08	44,91	66,85	54,34	65,60	66,28	62,97	79,04	92,28	—
35,60	75,32	41,98	36,80	50,62	44,35	49,66	49,86	47,89	62,95	69,66	—
10,25	27,24	11,20	11,74	18,76	12,20	19,14	18,92	17,50	19,26	26,09	—
23,6	30,4	22,7	16,3	29,7	31,0	23,9	29,4	22,9	21,3	33,5	—
2,91	2,51	3,16	2,87	2,38	3,00	2,38	2,55	2,43	3,02	2,33	—
3,47	2,76	3,74	2,97	2,70	3,64	2,53	2,63	2,73	3,26	2,67	—
0,45	0,41	0,76	0,67	0,65	0,82	0,70	0,79	0,77	0,70	0,74	0,66
klar schw. arom.	opalis. schw. arom.	klar arom.	klar arom.	klar schw. arom.	opalis. arom.	trüb arom.	klar arom.	opalis. arom.	opalis. arom.	opalis. arom.	opalis. arom.
53,4	56,2	52,6	49,2	53,0	52,0	50,6	54,7	53,0	54,4	52,8	50,2
1,5	3,5	5,0	0,5	4,5	0,5	1,5	2,0	2,0	1,0	2,0	3,0
0,5	2,5	2,0	0,5	3,0	0,0	0,5	1,0	2,5	0,0	1,5	1,0
8,0	16,0	15,0	20,0	20,0	84,0	11,0	35,0	18,0	17,5	45,0	43,0
90,0	78,0	78,0	79,0	72,5	15,5	87,0	62,0	77,5	81,5	51,5	53,0

gut gelösten, viel vorgebildete lösliche Abbauproducte enthaltenden Malzen geringer als in den anderen. Der letzterwähnte Umstand ist auch der Grund, warum diese Stärkemengen nicht im Verhältniss zur Extractausbeute stehen; so liefert Malz Nr. 8 mit dem niedersten Gehalt an abgebauter Stärke und dem höchsten Gehalt an vorgebildeten löslichen Kohlehydraten eine ebenso hohe Extractausbeute als Malz Nr. 5 mit dem höchsten Procentsatz abgebauter Stärke. 5. Um einen Vergleich über die Arbeitsleistung der Diastase im Malze anstellen zu können, ist dieselbe auf eine bestimmte Grösse zu beziehen. Es wurde zu diesem Zweck berechnet: 1. Wie viel Diastase bei den einzelnen Malzen auf 100 g abgebaute Stärke trifft und 2. wie viel Stärke von 1 g Diastase abgebaut wurde. — Bei Würdigung der beiden Zahlenreihen ist an das von Kjeldahl aufgestellte Proportionalitätsgesetz über die Einwirkung der Diastase auf Stärke zu erinnern, welches besagt, dass die durch Diastase gebildeten Zuckermengen nur bei Stärkeüberschuss und innerhalb einer bestimmten Reductionsgrenze, welche für Maltose 30 bis 45 beträgt, im Verhältniss zu der Diastasemenge stehen. Dieses ist auch hier erkennbar, wenn man die gebildete Maltose zu den Diastasemengen in Beziehung setzt. Zu diesem Behufe wurde die von 1 g Diastase gebildete Maltose ebenfalls berechnet. Aus den erhaltenen Zahlen geht hervor, dass um so mehr Maltose gebildet wird, je grösser die Stärkemenge war, auf welche die Diastase einwirkte. Die diastasearmen Malze 6, 10 und 19 sind Beispiele hierfür, denn bei diesen hat 1 g Diastase 94,47, 98,73 und 92,28 g Stärke abgebaut und 74,95, 75,32 und 69,66 g Maltose erzeugt, während bei den Malzen Nr. 1 bis 5 nur 33,18, 28,07, 23,82, 24,47 und 24,66 g Stärke abgebaut und 28,81, 24,07, 20,19, 20,43 und 20,31 Maltose gebildet wurden. Die Diastase leistet demgemäss in Malzen mit niederem Diastasegehalt, also auch in dunkelen Malzen mehr Arbeit als in diastasereichen lichten Malzen. Dieses Verhalten erklärt auch, warum der Maltosegehalt im Extract bei der Mitverwendung stärkehaltender Malzsurrogate eine Zunahme erfahren kann. Ueber die Abbaufähigkeit der Malzstärke und damit auch über die „Lösung“ des Malzes und dessen Behandlung auf der Darre erhält man Anhaltspunkte, wenn man die Zeit berücksichtigt, welche nöthig war, um die vorhandene Stärkemenge bis zum Verschwinden der Erythrodextrinreaction abzubauen. Es wurden die von 1 g Diastase in 10 Minuten abgebauten Stärkemengen nach der Formel $S_1 = (S \times 10) : V$ berechnet, worin S die von 1 g Diastase bis zum Verschwinden der Erythrodextrinreaction abgebaute Stärkemenge, V die hierzu erforderliche Zeit (Verzuckerungsdauer) und S_1 die innerhalb 10 Minuten von 1 g Diastase abgebaute Stärke bedeutet. Um aus den so erhaltenen Werthen Schlüsse ziehen zu können, darf man, dem Proportionalitätsgesetz von Kjeldahl entsprechend, nur die Malze mit gleichem Diastase- und Stärkeverhältniss unter sich vergleichen. Da in den Malzen 1 bis 5 grosse Diastaseüberschüsse enthalten sind, kann man diese sehr wohl mit einander in Vergleich ziehen. Darnach ist die Stärke der Malze 4 und 5

leichter abbaubar als die von 3, worauf in absteigender Linie Malz 2 und 1 folgen. Hierbei ergibt sich, dass die Stärke des Malzes Nr. 5 mit dem hohen Hektolitergewichte von 55 k ebenso leicht abbaufähig ist als die des Malzes Nr. 4 mit dem niederen Hektolitergewicht von 52,6 k. Weiter sind in dieser Beziehung miteinander vergleichbar die Malze Nr. 6, 10 und 19. Darunter ist Malz 6 mit dem für lichte Malze niederen Diastasegehalt besonders interessant. Bei diesem werden 34,3 g Stärke, bei Malz 10 30,4 und bei Malz 19 33,5 g Stärke in 10 Minuten abgebaut. Die am schwierigsten abbaubare Stärke enthält Malz 10, die am leichtesten abzubauende Malz 6. Das letztere ist aber ein schlechtes Malz, da es trotz der lichten Farbe nur ebenso viel Diastase enthält, wie das dunkelste Malz Nr. 19, womit sein hohes Hektolitergewicht im Einklang steht. Auch Malz 10 ist ein schlecht gelöstes Malz, denn dasselbe enthält bedeutend weniger Diastase als alle tiefer gefärbten Malze. Auch dieses Malz besitzt ein hohes Hektolitergewicht. Es dürften demnach hohes Hektolitergewicht und geringer Diastasegehalt auf schlechte Lösung schliessen lassen. — Dagegen ist Malz 19 als ein gut gelöstes, sehr dunkeles typisch-bayerisches Malz zu bezeichnen. Die Malze 7, 11 und 14, bei welchen je 100 g Stärke durch 1,78, 1,96 und 1,84 Diastase abgebaut werden, sind untereinander vergleichbar. In 10 Minuten werden bei Malz 7 25,5, bei Malz 11 22,7 und bei Malz 14 31,0 g Stärke abgebaut. Das letztere enthält also die Stärke im günstigsten Zustand, dann folgt Malz 7 und schliesslich Malz 11. — Von den Malzen 8 und 12 enthält das erstere leichter aufschliessbare Stärke, denn es wurden in 10 Minuten 37,5, bei Malz 12 jedoch nur 16,3 Stärke abgebaut. Die Malze 13, 15, 16, 17 und 18 sind wiederum vergleichbar. Die am leichtesten abbaubare Stärke enthält Malz 13, dann folgen in absteigender Linie 16, 15, 17 und 18. — Wenn auch im Allgemeinen die Malze mit leicht angreifbarer Stärke als die besser gelösten zu bezeichnen sind, so ist damit nicht gesagt, dass es auch für die Praxis die besten Malze sind. Malz Nr. 8 ist sicher ein sog. überlöstes Malz; dieses Malz gibt sicherlich bei seiner Verarbeitung hoch vergährende leere Biere. — Selbstredend kann man auf Grund dieser Analysen noch keine Grenzwerthe für die einzelnen Malztypen aufstellen, doch lehren dieselben, dass der Diastasegehalt bei den ganz lichten Malzen nicht viel unter 2 Proc., bei den hellgoldfarbigen bis zur Farbe 4 nicht viel unter 1 Proc., bei den dunkelgoldfarbigen bis zur Farbe 6 nicht viel unter 0,9 Proc., und bei den bayerischen dunkelsten Malzen nicht unter 0,53 Proc. betragen darf. — Bei der Beurtheilung des unterschiedlichen Diastasegehaltes der Malze, seiner Wirksamkeit und der Stärkebeschaffenheit hat man auch die Darrung mit zu beachten, da die einzelnen Malztypen mit verschiedenem Wassergehalt höheren Temperaturen und verschieden lang ausgesetzt werden, um eben die typischen Charaktereigenschaften zu erhalten. So beträgt der Wassergehalt des Schwelkmalzes bei Pilsener Malz 8 bis 10 Proc., bei Wiener Malz 10 bis 15 Proc., bei bayerischem Malz 15 bis 20 Proc. Da nun die Diastase in feuchtem Zustande leichter

zerstörbar ist, wird beim Darrprocess um so mehr Diastase unwirksam, je feuchter das Malz höheren Temperaturen ausgesetzt wurde. Deshalb und weil die Pilsener Malze nicht so hohen Temperaturen ausgesetzt werden, sind diese am reichsten und die bayerischen Malze, welche ohnedies längere Zeit auf Abdarrtemperatur erhalten werden, am ärmsten an Diastase. Aber auch auf die Beschaffenheit der Malzstärke ist der erwähnte Umstand von Einfluss; diese erleidet die wenigsten Veränderungen bei dem Pilsener und die meisten bei den bayerischen Malzen. Dazu kommt bei den tiefer gefärbten Malzen noch die Bildung von Röstproducten. Die Beschaffenheit der Malzstärke hängt daher nicht allein von der Tennenarbeit, sondern auch von der Art der Führung des Darrprocesses ab. — Aus dem Maltosegehalt im Malze oder im Extracte lassen sich nur insofern Schlüsse auf die Qualität des Malzes ziehen, als die Erfahrung gelehrt hat, dass gute charaktervolle Malze, ihrem Typus entsprechend, innerhalb gewisser Grenzen auch bestimmte Mengen Zucker im Extract enthalten und dass, wenn die Zuckerzahl ausserhalb der durch die Erfahrung gegebenen Grenzen liegt, das Malz eben nicht mehr als charaktervoll und typisch bezeichnet werden kann. Prior steht deshalb noch auf dem Standpunkt, dass die Maltosebestimmung bei der Beurtheilung der Handelsmalze einen wichtigen Factor bildet. Dagegen lassen sich aus dem Maltosegehalt und Zuckerverhältniss im Extract auf den Vergährungsgrad, welchen die aus den Malzen bereitete Würze nach beendigter Hauptgährung zeigt, nicht immer zutreffende Schlüsse ziehen. Besser gelingt dies schon, wenn man auch den Rohrzuckergehalt des Malzes berücksichtigt, doch ergeben sich auch hier Ausnahmen, so dass man mit dieser Bestimmung neben der Maltosebestimmung nicht immer sicher zum Ziele gelangt. — Wird aber die Analyse des Malzes in dieser Weise durchgeführt und der Dextringehalt oder, richtiger gesagt, der Dextrinwerth ermittelt, so lässt sich leicht das Verhältniss zwischen Dextrinwerth und Maltose berechnen. Dieses Verhältniss gestattet aber einen Schluss auf die Höhe des Vergährungsgrades, da eine Würze, in welcher auf die nämliche Dextrinmenge mehr Maltose trifft als in einer anderen, unter sonst gleichen Bedingungen höher vergähren wird.

Darrmalzanalyse. Behrend und H. Wolfs (B. Brauer. 1902, 371) stimmen dieser Erweiterung der Analysen zu. Von den mitgetheilten zahlreichen Analysen mögen nur folgende Grenzwerthe angegeben werden: siehe Tabelle S. 443.

Malzanalyse bespricht A. Ling (Z. Brauw. 1902, 473) für amerikanische Verhältnisse.

Bestimmung der diastatischen Kraft nach Lintner prüfte Mohr (W. Brauer. 1902, 313). Der Einfluss von Asparagin und Milchsäure ist unbedeutend, vorausgesetzt, dass man die niedere Verzuckerungstemperatur einhält und sich dabei auch nicht mit der Angabe: Zimmertemperatur begnügt, sondern die Prüfung bei 17 bis 18° (14 bis 15° R.) vornimmt, da die Zimmertemperatur unter Umständen doch so hoch steigt, dass sie einen merklichen Einfluss auf den Ausfall der Untersuchung ausübt.

Alter des Malzes bei der Untersuchung	Hektolitergewicht k	Von je 1000 Körnern waren mehlig	halbmehlig	glasig	gebräunt	Verzuckerungsdauer (Minuten)	Diastase	Auf 100 Th. Malztrockensubstanz: Extractausbeute	Abbauproducte (als Stärke berechnet): Vorgebildet	Beim Maischen gebildet	Insgesammt	Maltosewerth: Vorgebildet	Beim Maischen gebildet	Insgesammt	Dextrinwerth: Vorgebildet	Beim Maischen gebildet	Insgesammt	Maltose auf 100 Th. Extract	Diastase auf 100 Th. beim Maischen abgebauter Stärke	1 g Diastase baut Stärke ab: insgesammt	in 10 Minuten	bildet Maltose	bildet Dextrin	Gesammtmaltose auf 1 Th. Gesammtdextrin	Beim Maischen gebildete Maltose auf 1 Th. beim Maischen gebildetes Dextrin
Helle Malze																									
Maximum	56,8	94	21	8	11	25	4,60	80,1	16,0	53,4	66,7	16,2	42,8	54,6	4,1	19,4	20,9	69,4	9,0	77,5	23,5	51,2	28,8	4,3	3,9
Minimum	50,3	71	5	1	0	15	0,68	77,1	12,8	49,5	64,0	9,1	34,6	46,6	0,6	10,9	12,6	59,6	1,3	11,0	6,5	9,8	2,7	2,2	1,8
Mittel	53,8	88	10	3	4	21	2,80	78,5	13,7	51,6	65,4	12,0	40,2	52,2	2,3	13,4	15,7	66,5	5,4	24,0	10,5	18,1	6,7	3,4	3,1
Dunkle Malze																									
Maximum	56,3	96	15	7	46	40	1,67	79,6	14,8	55,8	68,8	12,4	41,2	51,2	4,7	23,4	26,0	65,0	3,3	98,0	24,5	58,3	34,0	3,1	3,2
Minimum	50,2	79	3	1	10	20	0,61	75,8	12,1	50,5	63,8	8,0	34,1	43,3	2,6	13,1	16,4	57,1	1,0	30,6	11,8	23,1	8,2	1,7	1,5
Mittel	53,3	87	9	4	29	29	1,26	77,9	14,0	52,3	65,4	10,1	38,4	48,5	3,5	15,9	19,3	62,2	2,4	48,3	16,5	33,9	15,9	2,6	2,5

Malzanalyse. Jalowetz (Z. Bierbr. 1902, 89) ist gegen die Grobschrotanalyse.

Schwefligsäure in Bier. Nach E. Jalowetz (B. Brauer. 1902, 223) findet bei einstündigem Kochen geschwefelten und abgelagerten Hopfens mit Würze in den in der Praxis üblichen Mengen eine Vermehrung der schwefligen Säure der Würze nicht statt; im abgelagerten Hopfen ist die schweflige Säure als Sulfit vorhanden. Frisch geschwefelter Hopfen gibt an kochende Würze schweflige Säure in sehr geringer Menge ab. — Die Verwendung von Sulfiten in der Brauerei und die Verarbeitung geschwefelten Malzes bewirkt eine Vermehrung der schwefligen Säure des Bieres. — Bei der Gährung von Würzen und Zuckerlösungen im Laboratorium wurde während der Hauptgährung eine Zunahme und in der Nachgährung eine Abnahme der vorher gebildeten schwefligen Säure beobachtet; doch sind auch Fälle bekannt, in denen keine Zunahme zu bemerken war.

Stati

Bierbrauerei. Im deutschen Brausteuergebiete wird von Jahr zu Jahr aus dem verarbeiteten Malz eine grössere Menge von Bier gewonnen, also das Bier im Durchschnitt dünner eingebraut; im abgelaufenen Rechnungsjahr war dies in dem Maasse der Fall, dass, obgleich die Biergewinnung im Ganzen um mehr als 300 000 hl zugenommen hat, der Malzverbrauch um 42 600 hk gegen das Vorjahr zurückgeblieben ist (J. 1901, 445). Zum Theil wird die Malzersparniss den Verbesserungen im Betriebe der grösseren Brauereien zugeschrieben. Neuerdings haben einige Brauereien auch die Vacuum-Gährung eingeführt, die viel schneller von Statten geht als die Bottich-Gährung und wegen Ersparniss der Gährbottiche auch wesentlich billiger sein soll als diese. — Die Verwendung von Malzsurrogaten, die bis dahin ständig

Materialverbrauch, Biererzeugung der Brauereien im Brausteuergebiet im

Directivbezirke / Betriebe	Im Rechnungsjahre 1901 im Betrieb gewesene Brauereien	Verbrauch an steuerpflichtigen Brau- 1. Getreide: Geschrot. Gerstenmalz hk	Geschrot. Weizenmalz hk	Sonstiges Getreide hk	Reis hk
Ostpreussen	164	257 547	1 289	194	4 938
Westpreussen	93	148 285	251	—	3 541
Brandenburg	569	1 141 096	158 618	328	1 826
Pommern	193	155 803	481	—	8 569
Posen	137	100 294	9 140	—	690
Schlesien	627	606 082	696	—	2 972
Prov. Sachsen	460	456 872	3 804	1594	2 008
Schleswig-Holstein	476	280 579	89	—	2 020
Hannover	324	301 061	2 177	—	11 140
Westfalen	678	718 773	20	—	7 050
Hessen-Nassau	205	443 964	135	—	5 186
Rheinland	722	1 011 783	9	606	30 078
Hohenzollern	172	29 808	—	—	497
Preussen	4820	5 651 947	176 709	2722	80 515
Sachsen	611	758 320	347	999	546
Hessen	129	314 502	—	368	1 254
Mecklenburg	267	80 241	13	—	479
Thüringen	605	503 767	253	1	908
Oldenburg	66	40 648	—	—	—
Braunschweig	58	118 159	35	—	306
Anhalt	61	92 061	233	—	6
Lübeck	22	20 525	—	—	—
Bremen	14	65 454	—	—	1 023
Hamburg	21	137 215	162	—	2 334
Bierbrauereien	6674	7 782 839	177 752	4090	87 371

s t i k.

zugenommen hatte, hat seit dem Rechnungsjahr 1900 wieder nachgelassen. Dieser Rückgang ist fast ausschliesslich auf den Minderverbrauch von Reis (87 371 hk gegen 89 573 hk im Jahre 1900 und 98 090 hk im Jahre 1899) zurückzuführen. Die Verwendung von Zucker aller Art und von Sirup ist dagegen von 1900 auf 1901 wieder nicht unbeträchtlich gestiegen. Reis wird vorzugsweise zur Herstellung eines dem Pilsener Bier an Farbe und Geschmack ähnlichen Bieres verwendet. Da aber durch den Zusatz von Reis zu dem Gerstenmalz der Wohlgeschmack und die Haltbarkeit des Bieres beeinträchtigt werden soll, so haben einige Brauereien von der Weiterverwendung von Reis Abstand genommen. Zucker und Sirup werden hauptsächlich bei der Bereitung der obergährigen Biere der kochenden Würze zugesetzt.

Rechnungsjahre 1901 (1. April 1901 bis 31. März 1902). (Vgl. J. 1901, 445.)

stoffen in den Bierbrauereien				Biererzeugung in den Bierbrauereien			Zu 1 hl Bier aller Sorten wurden durchschnittlich neben einander verwendet	
2. Malzsurrogate								
Stärke, Stärkemehl und Dextrin	Zucker aller Art	Sirup aller Art	Sonstige Malzsurrogate	obergähriges Bier	untergähriges Bier	Ueberhaupt	Getreide u. Reis	Malzsurrogate
hk	hk	hk	hk	hl	hl	hl	k	k
—	2 095	532	591	337 826	1 005 147	1 342 973	19,66	0,24
—	1 294	228	482	144 152	697 714	841 866	18,06	0,24
50	19 328	1947	2 426	2 475 273	5 023 388	7 498 661	17,36	0,32
—	788	89	692	108 273	819 026	927 299	17,78	0,17
—	226	11	588	192 605	464 377	656 982	16,76	0,13
—	851	8	3 028	849 781	2 726 016	3 575 797	17,05	0,11
—	3 003	38	1 528	407 206	2 299 494	2 706 700	17,15	0,17
—	2 399	27	615	227 162	1 458 053	1 685 215	16,77	0,18
—	989	24	530	124 208	1 609 883	1 734 091	18,13	0,09
—	195	—	82	84 482	3 638 821	3 723 303	19,49	0,01
—	684	—	23	5 692	2 304 499	2 310 191	19,45	0,03
—	2 959	—	387	897 021	4 776 606	5 673 627	18,37	0,06
—	1	—	—	2 301	144 821	147 122	20,60	0,00
50	34 812	2904	10 972	5 855 982	26 967 845	32 823 827	18,01	0,15
—	2 142	32	3 129	931 987	3 884 330	4 816 317	15,78	0,11
—	2	—	—	2	1 574 085	1 574 087	20,08	0,00
—	475	10	218	106 225	404 061	510 286	15,82	0,14
—	418	—	281	125 907	2 507 146	2 633 053	19,18	0,02
—	37	—	14	26 784	197 792	224 576	18,10	0,02
—	259	1	174	23 766	631 057	654 823	18,10	0,07
—	861	32	395	74 668	431 177	505 845	18,25	0,25
—	95	—	115	33 292	91 065	124 357	16,50	0,17
—	1 481	—	119	13 323	347 296	360 619	18,43	0,44
—	1 989	34	1 198	131 063	677 142	808 205	17,29	0,40
50	42 571	3013	16 615	7 322 999	37 712 996	45 035 995	17,88	0,14

Verbrauch steuerpflichtiger Braustoffe und Biergewinnung im Brausteuergebiet.
(Vgl. J. 1901, 446.)

Rechnungsjahre: 1. April bis 31. März	Verbrauch an steuerpflichtigen Braustoffen: Getreide: im Ganzen	Getreide: Hierunter geschrotetes Gerstenmalz	Malzsurrogate: im Ganzen	Malzsurrogate: Hierunter Reis	Malzsurrogate: Hierunter Zucker aller Art	Malzsurrogate: Hierunter Sirup aller Art	Menge des gewonnenen Bieres: obergähriges	Menge des gewonnenen Bieres: untergähriges	Unter 100 hl der erzeugten Biermenge waren: obergähriges Bier	untergähriges Bier	Zu 1 hl Bier aller Sorten wurden durchschnittlich neben einander verwendet: Getreide und Reis	Malzsurrogate
	hk	hk	hk	hk	hk	hk	hl	hl	hl	hl	k	k
1882	4 469 280	4 328 286	22 611	3 755	13 591	1598	7 901 207	14 211 973	36	64	20,23	0,09
1887	5 503 903	5 354 779	43 312	9 684	25 434	2358	8 503 919	18 971 927	31	69	20,07	0,12
1892	6 330 765	6 168 393	87 164	50 767	23 649	2129	7 664 839	25 498 919	23	77	19,24	0,11
1893	6 533 787	6 356 370	91 535	51 074	27 468	1641	7 522 307	26 854 999	22	78	19,15	0,12
1894	6 435 636	6 246 062	109 090	67 805	27 922	1651	7 111 305	26 856 048	21	79	19,15	0,12
1895	7 029 267	6 824 308	119 382	75 782	28 551	1757	7 884 114	29 841 501	21	79	18,83	0,12
1896	7 118 439	6 914 923	121 055	75 957	29 576	1558	7 544 730	[1] 30 803 611	20	80	18,76	0,12
1897	7 590 880	7 380 322	142 067	93 669	31 732	1474	7 777 049	33 654 123	19	81	18,55	0,12
1898	7 644 366	7 444 983	157 596	102 254	36 720	1606	7 566 770	34 698 630	18	82	18,33	0,13
1899	7 810 734	7 619 275	157 663	98 090	42 123	1515	7 280 851	35 925 271	17	83	18,30	0,14
1900	8 007 273	7 811 851	149 809	89 573	42 112	2009	7 428 980	37 300 826	17	83	18,10	0,13
1901	7 964 681	7 782 839	149 620	87 371	42 571	3013	7 322 999	37 712 996	16	84	17,88	0,14

1) Die von den bremischen Exportbrauereien versteuerte Biermenge ist hierunter nicht enthalten.

Vergleichende Zusammenstellung der Gesammt-Einnahmen vom Bier in den deutschen Steuergebieten.

Rechnungsjahre: [1]) 1. April bis 31. März	Steuergebiete						Auf d. Kopf der Bevölkerung kommen an Bierabgaben					
	Brausteuergebiet	Bayern [2])	Württemberg [3])	Baden [4])	Elsass-Lothringen [5])	zusammen	im Brausteuergebiet	in Bayern	in Württemberg	in Baden	in Elsass-Lothringen	Ueberhaupt
	1000 Mark						Mark					
1882	19 600	28 971	7200	3887	1615	61 275	0,57	5,43	3,64	2,46	1,03	1,36
1887	25 128	32 298	8759	4891	1939	73 016	0,69	5,89	4,34	3,03	1,24	1,58
1892	30 870	32 326	9226	5653	2756	80 833	0,78	5,72	4,50	3,38	1,71	1,60
1893	32 133	31 755	8198	5644	2808	80 541	0,81	5,57	3,99	3,35	1,74	1,58
1894	31 978	31 939	8281	5696	2745	80 641	0,79	5,55	4,01	3,36	1,69	1,57
1895	34 633	33 794	9179	6240	3193	87 041	0,85	5,85	4,41	3,63	1,95	1,67
1896	35 376	34 008	8863	([1] 7170	3059	88 478	0,85	5,81	4,24	4,14	1,86	1,67
1897	37 392	35 629	9350	6521	3145	92 040	0,89	6,01	4,42	3,71	1,89	1,71
1898	37 929	36 136	9109	7753	3437	94 365	0,89	6,02	4,26	4,35	2,04	1,73
1899	39 009	36 023	9111	8211	3584	95 941	0,90	5,98	4,23	4,56	2,12	1,73
1900	40 273	36 088	8467	8030	3548	96 407	0,91	5,87	3,91	4,33	2,07	1,72
1901	40 414	35 905	8690	7676	3584	96 270	0,90	5,77	3,98	4,07	2,07	1,69

1) Die Zahlen für das Brausteuergebiet, Württemberg und Elsass-Lothringen beziehen sich auf die oben angegebenen Rechnungsjahre, für Bayern auf die Kalenderjahre; Baden zählt bis 1896 Steuerjahre vom 1. December bis 30. November, doch enthält das Steuerjahr 1896 auch die Ergebnisse für den Monat December 1896, umfasst daher 13 Monate, von 1897 ab Kalenderjahre. — 2) Vom 1. Januar 1890 ab haben die grösseren Brauereien zu dem Aufschlag von 6 Mk. noch einen Zuschlag von 25 und 50 Pfg. zu entrichten, während für bestimmte kleinere Brauereien der Malzaufschlag nur 5 Mk. beträgt. — 3) Von 1881/82 an ist die Malzsteuer von 7,20 Mk. auf 10 Mk. für 1 hk erhöht, vom 1. April 1893 ab für die ersten 500 hk bei einem Jahresverbrauch bis zu 1000 hk um den zehnten Theil ermässigt worden. Durch Gesetz vom 8. Juli 1895 ist die Steuer für Hausbrauer, die nur zum eigenen Bedarf im Haushalt Bier bereiten, um 75 Proc. ermässigt worden; dagegen haben Bierbrauer, die im Jahr mehr als 5000 hk Malz für ihre Rechnung zur Bierbereitung verwenden, für die nächsten diese Mengen übersteigenden 15 000 hk einen Zuschlag von 5 Proc. und für die 20 000 hk übersteigende Malzmenge einen Zuschlag von 10 Proc. zu entrichten. Mit dem 1. October 1900 sind die Bestimmungen des Gesetzes vom 4. Juli 1900 in Kraft getreten (vgl. Anmerk. 4 S. IV. 189). — 4) Für 15 *l* Raumgehalt des Braugefässes wurden vom 22. März 1880 an 30 Pfg. statt bisher 20 Pfg. erhoben. Vom 1. Januar 1897 ab ist durch Gesetz vom 30. Juni 1896 an Stelle der Kesselsteuer die Braumalzsteuer eingeführt worden. — 5) Die Uebergangs-Abgabe für das aus anderen deutschen Staaten eingeführte Bier ist am 1. April 1891 von 2,30 Mk. auf 3 Mk. für 1 hl erhöht worden.

Bierverbrauch in den deutschen Steuergebieten und im Zollgebiet.

Rechnungsjahre: 1. April bis 31. März	Biergewinnung	Einfuhr	Ausfuhr	Muthmaasslicher Verbrauch überhaupt	Muthmaasslicher Verbrauch auf den Kopf der Bevölkerung
	1000 hl				l
			Brausteuergebiet.		
1882	22 113	815	714	22 214	64,2
1900	44 734	2585	372	46 947	106,0
1901	45 041	2451	400	47 092	104,8
			Bayern.		
1882	12 112	35	988	11 159	209,0
1900	17 944	72	2882	15 134	246,1
1901	17 818	68	2646	15 240	244,8
			Württemberg.		
1882	3 042	40	63	3 019	152,5
1900	3 877	108	100	3 885	179,6
1901	4 013	112	99	4 026	184,2
			Elsass-Lothringen.		
1882	816	160	246	730	46,6
1900	1 106	347	28	1 425	83,1
1901	1 117	338	22	1 433	82,7
			Baden.		
1882	1 167	94	59	1 202	76,1
1900	2 974	253	239	2 988	161,2
1901	2 964	246	224	2 986	158,4
			Deutsches Zollgebiet. (Einschl. Luxemburg.)		
1882	39 324	108	1035	38 397	84,8
1887	47 100	142	1064	46 178	98,0
1892	54 780	353	577	54 556	107,8
1893	55 623	428	590	55 461	108,5
1894	55 369	465	576	55 258	106,8
1895	60 695	547	647	60 595	115,8
1896	61 621	561	664	61 518	116,0
1897	66 378	576	648	66 306	123,0
1898	67 968	568	625	67 911	124,2
1899	69 500	631	682	69 449	125,0
1900	70 857	564	802	70 619	125,1
1901	71 157	598	760	70 995	124,1

Bayern.	1900	1901
Untergähriges Bier	17 748 292 hl	17 635 623 hl
dazu Malzverbrauch . .	7 575 049 „	7 463 754 „
Obergähriges Bier	186 797 „	173 011 „
dazu Malzverbrauch . .	47 348 „	45 104 „

Württemberg: Der Verbrauch an Malz (einschliesslich der noch in der Zeit vom 1. April bis 30. September 1900 verwendeten in Malz umgerechneten Malzsurrogate) belief sich im Rechnungsjahr 1900/01 auf 844015 hk gegen 914436 hk im J. zuvor, ist demnach im Berichtsjahre erheblich geringer und dementsprechend auch die Biererzeugung im Berichtsjahre erheblich geringer als im letzten Vorjahre gewesen. Es wurden nämlich an Bier gewonnen:

	1900/01	1899/1900
untergähriges (Braunbier) . .	3823283 hl	4072166 hl
obergähriges (Weissbier) . .	53366 „	56159 „
überhaupt	3876649 hl	4128325 hl

Oesterreichs Biererzeugung:

	1900/01	1899/1900	1898/99
Böhmen	9473196 hl	9228362 hl	8991323 hl
Nieder-Oesterreich . .	3693697 „	3744403 „	3775423 „
Mähren	2110668 „	2046630 „	1990141 „
Galizien	1144092 „	1152115 „	1102438 „
Ober-Oesterreich . .	1017135 „	1139403 „	1052132 „
Steiermark	894076 „	937816 „	923708 „
Schlesien	466005 „	418183 „	408799 „
Tirol	419020 „	426682 „	395207 „
Salzburg	415660 „	447489 „	430356 „
Kärnten	213621 „	221504 „	219205 „
Bukowina	130597 „	126122 „	121891 „
Küstenland	65490 „	66140 „	80459 „
Krain	61039 „	67890 „	82464 „
	20104296 hl	20022739 hl	19573546 hl

Belgiens gesammte Biererzeugung im J. 1901 lässt sich auf 14 Millionen hl schätzen.

In 43 dänischen Brauereien wurden im J. 1900/1901 (1. Juli bis 31. Mai) 796627 t (zu 131,39 *l*) steuerpflichtiges, d. h. mehr als $2^1/_4$ Gewichtsproc. Alkohol enthaltendes, Bier gebraut. An Biersteuer wurden 6,24 Millionen Kronen (à $1^1/_8$ Mk.) erhoben. An steuerfreiem Bier wurden während des Betriebsjahres 1900/1901 in 376 Brauereien 1107802 t gebraut, die ausschliesslich in Dänemark selbst verbraucht wurden. In allen Brauereien kamen im J. 1900/1901 an Braustoffen im Ganzen 712000 Ctr. Gerste, 90000 Ctr. Mais, 5000 Ctr. Reis und 3000 Ctr. Zucker zur Verwendung. (Nachr. f. H. u. Ind. 1902, Nr. 159.)

England: Es wurden im J. 1902 im Vergleich zu den letzten beiden Vorjahren an Bier erzeugt in:

	1902 Barrels	1901 Barrels	1900 Barrels
England und Wales .	30637530	30791123	31473616
Schottland	1964643	2116055	2112385
Irland	3250386	3232473	3082554
zusammen	35852559	36139651	36668555

Hiervon waren zur Ausfuhr nach den fremden Ländern und britischen Colonien bestimmt aus:

	1902 Barrels	1901 Barrels	1900 Barrels
England und Wales . . .	378609	376796	356750
Schottland	214992	238993	220340
Irland	15486	15058	14624
zusammen	609087	630847	591714

Auf Hektoliter berechnet — 1 Barrel = 163,5 Liter — betrug im J. 1902 die gesammte Biererzeugung des Vereinigten Königreichs 58 618 934 hl, wovon 995 857 hl zur Ausfuhr und 57 623 077 hl für den einheimischen Verbrauch bestimmt waren.

Biergenuss. Nach dem Berichte des Comités, welches die British Medical Association ernannt hat, um Erhebungen über das Alter solcher Personen vorzunehmen, welche sich des Genusses von geistigen Getränken gänzlich enthalten, solcher, welche mässig trinken und endlich der Säufer wurden 4234 Todesfälle beobachtet und hierbei als durchschnittliches Lebensalter festgestellt:

51 Jahre 22 Tage bei den Antialkoholisten,
53 „ 3 „ bei den unmässigen,
57 „ 59 „ bei starken,
59 „ 62 „ bei unvorsichtigen,
63 „ 13 „ bei mässigen Trinkern.

(Am. Brew. Rev. 1902, 358.)

Spiritus.

Quetschvorrichtung für Maischgut von C. W. Lang (D. R. P. Nr. 123 367) und P. Bayer (D. R. P. Nr. 125 661).

Der Maisch- und Kühlapparat von C. G. Bohm ist jetzt mit Rührflügeln versehen (Z. Spirit. 1902, 500). — Maischbottichkühler von C. Ullrich (D. R. P. Nr. 127 491).

Warme Anstelltemperaturen zur Gährung empfiehlt G. Heinzelmann (Z. Spirit. 1902, 237).

Um das Ueberlaufen von in einem Fass gährender Flüssigkeit zu verhindern, wird nach P. Bach (D. R. P. Nr. 133 812) in die Oeffnung des Fasses ein siebartiges Gefäss gehängt, welches die Maische von einem Theile der Oberfläche der Flüssigkeit entfernt hält, so dass an dieser Stelle die Gährungsgase unbehindert entweichen können.

Mechanischer Gährbottichkühler von Brauer ist mit Wasserzu- und Abfluss versehen (Z. Spirit. 1902, 483).

Das Verhalten von Amylomyces-β in Maischen untersuchte W. Henneberg (Z. Spirit. 1902, 206). Der zu den Mucoreen gehörende Schimmelpilz wird in einigen Brennereien zur Verzuckerung der Maismaischen statt Malz benutzt. Bei Kartoffelmaischen wurde nur mangelhafte Vergährung erzielt. Durch Zusatz von Pepton und Maismaische wurde die Verzuckerung begünstigt. Die nicht unter Druck aufgeschlossenen Kartoffelmaischen wurden rascher verzuckert.

Gewinnung von Spiritus und Presshefe aus stärkehaltigem Material mittels Mucedineen oder anderer verzuckernder oder zuckervergährender Schimmelpilze und Hefe. Nach E. A. Barbet (D. R. P. Nr. 128 173) wird die Verzuckerung des Getreides oder der Stärke mittels Säuren für vorliegendes Verfahren in bekannter Weise, vortheilhaft mit 4 bis 5 Proc. Salzsäure ausgeführt. Arbeitet man beispielsweise mit Mais, so wird dieser zunächst grob gemahlen, so dass jedes Maiskorn etwa in 6 bis 8 Stücke zerfällt. In einen Holzbottich, der mit einer aus Holz und Bronze hergestellten Rühr-

vorrichtung und mit einem Dampferhitzer versehen ist und etwa 50 hl aufnehmen kann, bringt man ungefähr 25 hl Wasser. Man fügt dem Wasser etwa 40 bis 50 k Salzsäure zu und erhitzt zum Kochen. Während man darauf achtet, dass der Kochprocess nicht unterbrochen wird, bringt man allmählich etwa innerhalb 30 bis 60 Minuten 1000 k von dem grob gekörnten Mais ein. Wenn der ganze Maisvorrath auf diese Weise eingebracht ist, so vermindert man die Dampfzuführung derart, dass nur noch eine geringe Aufkochung der Masse stattfindet. Dieses Aufkochen lässt man ungefähr 2 bis 4 Stunden vor sich gehen, bis eine Probe der Maische mit Jodlösung unter dem Mikroskop keine blauen Stärkekörnchen mehr zeigt. Die flüssige Masse nimmt dann einen Raum von 35 bis 40 hl ein. Ist die Stärke vollständig aufgelöst, d. h. in Dextrin und Dextrose übergeführt, so wird die Flüssigkeit theilweise neutralisirt, der Billigkeit wegen zunächst mit Kalkmilch bis zu einem Säuregehalt von etwa 2 g im Liter, um den Durchgang der Maische durch die Filterpressen zu ermöglichen. Durch letztere wird die Maische von sämmtlichen festen Bestandtheilen befreit und genügend geklärt und entfärbt, um eine gute Backhefe zu geben. Die filtrirte Würze wird sodann sterilisirt. Ein Aufkochen bis zu 100° genügt für die Sterilisation, da die Flüssigkeit einen Säuregrad enthält, der grösser ist als 1 g Schwefelsäure im Liter. Nach dem Verlassen des Sterilisators wird der Flüssigkeit etwas Soda zugeführt, wodurch ihr Säuregehalt bis auf etwa 0,5 g im Liter herabgesetzt wird. — Arbeitet man mit Kartoffeln, so werden diese zunächst gewaschen, von Steinen befreit und hierauf in einer Trommel oder Centrifuge zerrieben. In den Bottich bringt man ungefähr 5 hl heisses Wasser und 40 k Salzsäure. Dieses angesäuerte Wasser lässt man aufkochen und führt allmählich etwa 30 bis 35 hk der zermahlenen Kartoffeln hinzu. Man muss dabei darauf bedacht sein, dass das Kochen und Umrühren nicht unterbrochen wird. Wenn die Beschickung vollendet ist, lässt man die Masse noch etwa 2 bis 3 Stunden langsam weiter kochen, bis eine mit Jodlösung versetzte Probe unter dem Mikroskop keinerlei blaue Stärkekörnchen mehr zeigt. Die auf diese Weise erhaltene Maische wird genau, wie vorher beschrieben, behandelt, d. h. man neutralisirt sie mit Kalk, behandelt sie in der Filterpresse u. s. w. — Man bringt zwei Züchtungsbehälter, einen für die Mucedineencultur und den anderen für die Hefencultur so an, dass man die Culturen direct aus dem Züchtungsapparate in den Bottich laufen lassen kann. Der Apparat für die Mucedineencultur wird etwa auf 36° gehalten, da diese Temperatur für die Entwickelung der Mucedineen am günstigsten ist. Der Apparat für die Hefencultur wird auf 25 bis 30° gehalten, während die Maischen, welche nach den Gährbottichen geleitet werden, etwa auf 22 bis 24° gekühlt werden. — Da die flüssigen Maischen keinerlei Spuren von Stärke oder Amylodextrin enthalten, und da die Verzuckerung etwa bis zur Hälfte vorgenommen ist, so hat die Mucedineencultur nur noch eine leichte Arbeit zu verrichten. Diese Cultur besitzt in ganz beträchtlichem Maasse das Vermögen, die Erythro- und

Acchroodextrine in Dextrose zu verwandeln. Die Verzuckerung geht rascher vor sich als die Alkoholgährung, welche jedoch bei dieser Art Maische in höchstens 24 Stunden mit Leichtigkeit vollendet ist. Diese Erscheinungen gehen so rasch vor sich, dass die Maische trotz der Abwesenheit von prophylaktischer Säure durch die eigene Heftigkeit der Vergährung gegen jede Invasion von Bakterien geschützt ist und man offene Behälter verwenden kann. — Man kann nach Belieben 4 oder 6 Behälter oder noch mehr des Tages ansetzen, da die Arbeit der Aussaat ebenso einfach und regelmässig ist wie die gebräuchlichen Processe in der Brennerei. Die Behälter müssen so gut wie möglich aseptisch gemacht sein, was durch auf einander folgende Behandlung mit chlorirtem und sterilisirtem Wasser geschehen kann. Die einzige Schwierigkeit bei dem beschriebenen Verfahren besteht darin, dass die Mucedineen fortwährend untergetaucht werden müssen, wenn man ihre Wirkung nicht abschwächen will und um die Bildung von Schleiern, d. h. die streifenartigen, namentlich an der Oberfläche beginnenden Trübungen zu verhindern. Man kann zu diesem Zweck ein gewöhnliches mechanisches Rührwerk verwenden. Auf den einzelnen Behältern können noch bewegliche Deckel angeordnet werden, die mit sehr leichten Schiebern aus Holz ausgestattet sind. In diesen kann ein aus leichtem Kupferdraht gebildetes Gitter angeordnet sein. Das Ganze wird dann mit Papier, Kautschuk o. dgl. undurchlässig gemacht. Diese Theile sind leicht abnehmbar und sterilisirbar, und eine Verunreinigung der Behälter wird schon deswegen nicht eintreten können, weil die Verzuckerung und Vergährung in einigen Stunden vollendet ist. — Es ist festgestellt, dass die meisten Mucedineenarten mit beständig untergetauchter Cultur für Backzwecke verwendbar sind. In der nach vorliegendem Verfahren vergohrenen Würze ist ein Gemisch von Mucedineen und von Backhefe vorhanden. Da sämmtliche durch Mucedineen behandelten Maischen die Eigenschaft haben, sehr leicht zu filtriren, so braucht man nur den vergohrenen Inhalt der Bottiche auszupumpen und die Flüssigkeit durch Filterpressen zu leiten, um das für Backzwecke verwendbare Gemisch zu erhalten. Andererseits ermöglichen die nach vorliegender Erfindung verwendeten offenen Behälter, diese Arbeit in sehr leichter Weise zu bewirken und die Hefe an der Oberfläche zu sammeln, so dass man nicht das Ende der Vergährung abzuwarten braucht, wobei oft gleichzeitig abgestorbene Hefen mit lebenden Zellen vermischt erhalten werden.

Glykogen bei Brennereihefen. Nach Versuchen von W. Henneberg (Z. Spirit. 1902, 410) ist das Glykogen ein Zeichen von reichlicher Anwesenheit von Zucker; es ist wahrscheinlich von keinem besonderen Nutzen für die Hefe und verdient daher kaum den Namen eines Reservestoffes. — Derselbe (das. S. 531) bespricht die Milchsäurebakterien der Industrie (vgl. S. 395).

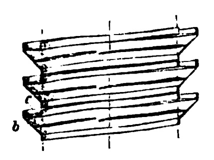
Schwefelsäurehefe. Die Bücheler'sche Hefe mit Schwefelsäure (J. 1901, II, 380) hat sich nach G. Heinzelmann (Z. Spirit. 1902, 45, 54 u. 107) in Brennereien nicht bewährt. — M. Delbrück

(das. S. 109) bemerkt dazu: Werden in schlecht geleiteten Brennereien Neuerungen eingeführt, so wird stets ein Erfolg erzielt, aber nicht die Neuerung brachte den Mehrertrag hervor, sondern die Abstellung aller möglichen Fehler. Als seiner Zeit in Norddeutschland das Effront-sche Flusssäureverfahren zum Ankauf angeboten wurde, wies er dasselbe in gut geleiteten Brennereien zurück, weil mit demselben Vortheile in gut geleiteten Brennereien nicht zu erreichen waren. Dieses Verfahren wurde dann für Bayern angekauft und dort in vielen Brennereien eingeführt; sehr gut muss es sich aber nicht bewährt haben, denn nach 10 bis 11 Jahren wird es nun bereits durch das Bücheler'sche Hefenverfahren, welches also dem Flusssäureverfahren überlegen sein muss, wieder verdrängt. Wer weiss, wie lange das Bücheler'sche Verfahren die führende Stelle einnehmen wird? Die Kosten für die Einrichtung, mit welcher das Milchsäureverfahren (S. 395) exact in den Brennereien durchgeführt werden kann, dürften nicht so hoch ausfallen als die Summe, welche für die Licenz des Bücheler'schen Verfahrens gefordert wird.

Destillir- bez. Rectificirapparat. Nach G. Ullrich (D. R. P. Nr. 124 867) sind in einem Gehäuse wagrechte Böden, welche im unteren Theil doppelwandig und heizbar sind, abwechselnd an der einen und an der anderen Seite der Wandung befestigt und an dem von der Wandung abstehenden Ende je mit einem erhöhten Rand und mit je einem in einen Flüssigkeitsvorschuss tauchenden Ueberlaufrohr versehen. Die zu destillirende bez. rectificirende Flüssigkeit tritt oben in den Apparat und füllt jeden Boden bis zur Höhe des Ueberlaufrohres, während die Dämpfe von unten nach oben der niederfliessenden Flüssigkeit entgegenströmen.

Dephlegmator für Destillir- und Rectificirapparate. Nach G. Ullrich (D. R. P. Nr. 131 988) befindet sich über dem schraubenförmig angeordneten, geschlossenen Kanal *b* (Fig. 31), der die Alkoholdämpfe nach oben führt, eine oben offene Rinne *c*, in welcher das Kühlwasser nach unten fliesst. Die Rinne *c* ist offen, damit der aus dem Kühlwasser aufsteigende Dampf Gelegenheit hat, sofort zu entweichen, so dass das Nachströmen des Kühlwassers nicht beeinträchtigt wird.

Fig. 31.



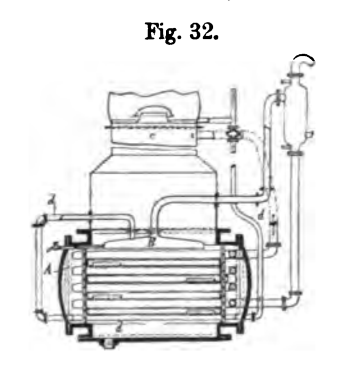
Maischevorwärmer für Destillirapparate mit Vorrichtung zur Wiederverdampfung der Condensationsproducte mittels der Wärme der abgehenden Schlempe. Nach R. Leyer (D. R. P. Nr. 131 397) ist in dem Vorwärmer *A* (Fig. 32 S. 454) eine Blase *B* angeordnet, in welche das Condensat aus der über dem Vorwärmer befindlichen Destillircolonne *C* durch Rohr *d* gelangt. Diese Blase ist allseitig von der heissen, aus der Destillircolonne kommenden Schlempe umgeben, so dass durch die Wärme der Schlempe eine Wiederverdampfung des Condensats bewirkt wird.

Versuche mit dem Maischdestillirapparat und Dephlegmator von Wagener fielen nach W. Goslich (Z. Spirit. 1902, 55) günstig aus:

100 k Maische ergab 112,46 k Schlempe,
100 „ „ „ 11,25 „ Spiritus 87,676 Gew.-Proc.,
100 „ „ erforderte 23,71 „ Dampf 101,17° warm,
100 „ „ „ 66,71 „ Kühlwasser von 10,82° Anfangstemperatur.
100 „ „ wurde abgetrieben in 5,74 Minuten,
in einer Stunde „ „ 1045,44 k Maische.

Der Apparat besteht aus einer kupfernen Maischcolonne von 785 mm Durchmesser mit 14 Glockenböden. Der oberste liegt 800 mm über dem Maischeintritt. Der auf der Colonne stehende Dephlegmator (Verstärker) besteht aus 24 wagrecht liegenden, flachgedrückten, vierkantigen Maischröhren, welche durch messingene, gekammerte Wände mit Kapselverschlüssen derartig an den Enden in Verbindung gebracht sind, dass die oben eintretende Maische sämmtliche Rohre in Schlangenlinie durchläuft. Die Rohre werden an den beiden Breitseiten von einer Wellblechwand verdeckt, welche in einem gewissen Abstand von diesen entfernt befestigt sind, so dass die aufsteigenden Spiritusdämpfe die Maischrohre umspülen. Der obere Theil des Verstärkers besteht aus einem gusseisernen flachen Kasten mit engen Messingröhren, durch welche das Kühlwasser ebenfalls in Schlangenlinien von oben nach unten läuft und von aussen von den Spiritusdämpfen umspült wird. Auch die Messingrohre sind an den Bordseiten durch Deckel ebenso wie die Maischrohre verschlossen, welche sich ohne Mühe abnehmen lassen, so dass sich der ganze Apparat sehr leicht reinigen lässt und etwaige Verstopfungen durch Fremdkörper oder Kesselstein nach Lösen weniger Schrauben entfernt werden können.

Fig. 32.



Wärmeverbrauch der Destillirapparate bespricht E. Haack (Z. Spirit. 1901, 127). An der Verflüssigung der Spiritusdämpfe hat die Wärmestrahlung des Apparates wesentlichen Antheil, so dass verhältnissmässig wenig Kühlwasser gebraucht wird.

Verfahren zur Gewinnung von Glycerin und Ammoniak aus Destillationsrückständen vergohrener Massen von C. G. Sudre und C. V. Thierry (D. R. P. Nr. 125788). Die concentrirten, erforderlichenfalls vorher mit Kalk neutralisirten Rückstände der Zuckerfabrikation, der Rübendestillation sowie der Destillation von Wein, Getreide, Kartoffeln u. dgl. werden auf einem endlosen Tisch in dünner Schicht ausgebreitet und unter Anwendung eines Vacuums erhitzt. Es soll auf diese Weise der Masse ein freies Schäumen und Aufblähen ge-

stattet und ein Verbrennen derselben verhindert werden. Die sich dabei entwickelnden Dämpfe von Glycerin, Ammoniak und Theeren werden abgesaugt.

Zusatzpat. D. R. P. Nr. 129 578. Zum Unterschied von dem Verfahren des Hauptpatentes werden die concentrirten und erforderlichenfalls mit Kalk versetzten Destillationsrückstände nicht auf beweglicher Unterlage, sondern auf festen Plattformen in dünner Schicht ausgebreitet, indem die Beschickungsvorrichtung sich über diese Plattformen bewegt. Dabei entfernen Abstreicher die getrockneten Destillationsrückstände in bekannter Weise aus dem Apparat. Zur Ausführung dient ein Behälter, in welchem sich über den feststehenden, hohlen und durch ein Heizmittel geheizten Plattformen die Beschickungsvorrichtungen mit Abstreichern drehen. Diese sitzen an der hohlen, mittleren Welle, durch welche die Destillationsrückstände in den Apparat befördert werden. Die von den Abstreichern entfernten, getrockneten Rückstände werden nach der Mitte der ringförmigen Plattformen abgestrichen und in bekannter Weise durch eine Bürste in den Ablasskanal befördert.

Verarbeitung von Melasse auf Spiritus. Nach E. Bauer (Z. Spirit. 1902, 368) bildet das Product, welches in Oesterreich als „Hefe-Extract" in den Handel gebracht wird, eine haltbare pastenartige Masse von stets gleicher Zusammensetzung; dasselbe wird in heissem Wasser gelöst und in mässigen Dosen der sterilisirten angesäuerten Melassenmaische zugesetzt. Diese einfache Operation liefert die fertige Hefemaische. Zur Vergährung von 1000 *l* concentrirter Maische genügen 25 *l* Hefenmaische mit einem Zusatz von 200 g des Extractes. Selbstverständlich erheischt dieses geringe Hefenquantum eine successive Vorgährung und Unterstützung derselben durch mässige Luftzufuhr. Die Kosten der Hefe belaufen sich für 100 *l* Alkohol auf kaum 20 Pfg. Nach jahrelanger Beobachtung beträgt die Ausbeute in Brennereien, welche in der Lage sind mit Kühlung zu arbeiten, 61 *l* Alkohol von 100 k Clerget-Zucker. Es ist dabei ohne wesentlichen Belang, ob die Hefengefässe geschlossene Reinhefegefässe vorstellen oder lediglich offene Holzbottiche sind. Die Reinheit ist in beiden Fällen eine absolute, da die Gefahr einer Infection aus der Luft eine weit geringere ist, als man vielfach geneigt ist anzunehmen.

Melassegährung. H. Alliot (C. r. 135, 45) benutzte Reinhefen zur Gährung, welche an die antiseptisch wirkenden Stoffe der Melasse gewöhnt waren, indem er die bei der „Denitrirung" der Melasse entweichenden Dämpfe sammelte und dieses Destillat in steigender Menge der Gährcultur einer sehr kräftigen Weinhefe zusetzte. Er versetzte die aufs Doppelte mit Wasser verdünnte Melasse für 1 *l* mit 4 g Schwefelsäure und destillirte ungefähr $^1/_5$ der Flüssigkeit ab. Dann stellte er eine zuckerhaltige Nährlösung mit der Weinhefe an und fügt dieser Gährung in Zwischenräumen von einigen Stunden kleine Mengen dieses Destillates zu. Die Acclimatisation der Hefe vollzog sich ohne Schwierigkeiten bei einer Gährtemperatur von 20 bis 25°. Für eine

Brennerei, die täglich mehr als 1000 hl vergährt, genügt 1 *l* acclimatisirte Hefe; um diese zu erhalten, braucht man nur das Destillat von 250 bis 300 g Melasse; an dieses gewöhnt man eine kleine Aussaat reiner Hefe, die man dann weiter im Hefezuchtapparat vermehrt. Diese Hefe soll ihre erworbenen Eigenschaften bis zum Schluss der industriellen Gährung beibehalten. (Vgl. Z. Spirit. 1902.)

Die Vergährung von Melassen wird besprochen. (D. Zucker. 1902, 1717.) Versuche ergaben für je 100 g bei 17,5°:

Art des Materials	Proc. Saccharose	Proc. Raffinose	Verdünnungsgrad Brix	Freie Säure im *l* (H_2SO_4)	Menge und Art der Hefe	Verlauf der Gährung				Alkohol cc	
						2. Tag		4. Tag		auf 100 Melasse	auf 100 Saccharose
						Br.	C.	Br.	C.		
Restmelasse	47,3	11,8	18,7	0,75	5 g Oberhefe	17,3	32	12.2	32	8,2	17,3
„	47,3	11,8	18,7	0,75	„	17,2	32	8,0	32	15,6	32,9
„	47,3	11,8	18,7	0,75	10 g Unterhefe	9,7	32	4,0	30	33,6	70,1
Speisesirup	50,4	12,5	19,2	0,75	15 g Unterhefe	8,6	32	3,5	32	34,8	69,0
Melasse	47,9	0.7	19,0	0.75	5 g Oberhefe	18,2	32	16,5	32	4,6	9,6
„	47,9	0,7	19,0	0,75	5 g Unterhefe	15,2	32	4,7	32	28,5	59,5
ger. Melasse	50,2	0,7	19,0	0,75	„	10,6	32	4,9	32	29,8	59,4

Herstellung von Hartspiritus. Nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 134721) entsteht beim Eintragen einer Auflösung von Cellulosetriacetat in Alkohol ein voluminöser Niederschlag, welcher 80 bis 90 Proc. seines Gewichtes an Alkohol für unbeschränkte Zeit beim Aufbewahren in geschlossenen Gefässen gebunden enthält. Dieses Präparat zeichnet sich dadurch aus, dass es beim Erwärmen und Anzünden nicht schmilzt, sondern gleichmässig, ohne Hinterlassung eines Rückstandes, verbrennt, weshalb es selbst in undichten Gefässen angebrannt werden kann. Zur Herstellung von Hartspiritus werden 100 g Cellulosetriacetat in 500 g Eisessig gelöst, unter starkem Strahl in 2 *l* Brennspiritus eingetragen. Hierbei entstehen walzenförmige Gebilde von knorpelartiger Beschaffenheit, die nach dem Abpressen von überflüssigem Alkohol und Eisessig nach kurzem Abtrocknen an der Luft in geschlossene Gefässe gethan werden.

Kornfuselöl enthält nach O. Emmerling (Ber. deutsch. 1902, 694) normalen Butylalkohol; aus 10 k Fuselöl wurden 2,5 g Butylalkohol gewonnen. Zur praktischen Gewinnung des Alkohols eignet sich natürlich das Kornfuselöl nicht, hier bleibt die Gährung des Glycerins immer die bequemste Methode. Hat man einmal das geeignete Material für Einleitung der butylalkoholischen Gährung (Kuhexcremente), so behält dies in getrocknetem Zustande viele Jahre seine fermentative Kraft; Emmerling benutzt vor 5 Jahren gesammelten und getrockneten Kuhdünger und hat grössere Mengen Butylalkohol ohne jede Mühe dargestellt. Man gewinnt 6 bis 8 Proc. vom Glycerin, so

dass der hohe Preis des Präparates im Handel ganz ungerechtfertigt erscheint.

Verzögernder Einfluss von Aldehyden auf die Reife geistiger Getränke. Nach J. T. Hewitt (J. Chemical 21, 96) beruht die Verbesserung, welche Trinkbranntweine beim Lagern erfahren, wesentlich darauf, dass gewisse Bestandtheile derselben, besonders Aldehyde, allmählich verdunsten; mit Rücksicht hierauf empfiehlt Hewitt zur Beschleunigung der Reife geistiger Getränke die Aldehyde auf chemischem Wege zu entfernen; hierzu ist das phenylhydrazinsulfosaure Natrium geeignet.

Zur Bestimmung des Benzolgehaltes in denaturirtem Spiritus schüttelt O. Saare (Z. Spirit. 1902, 68) die Probe mit 50proc. Chlorcalciumlauge und misst das ausgeschiedene Benzol.

Mit Benzol denaturirter, gefärbter Spiritus. Im Sommer 1899 war durch einen Beschluss des Bundesrathes für einzelne Directivbezirke die Genehmigung ertheilt worden, zur vollständigen Denaturirung statt eines Zusatzes von $2^1/_2$ Proc. des allgemeinen Mittels einen solchen von $1^1/_4$ Proc. desselben und 2 Proc. Benzol zu machen. Mit der Ausdehnung, welche die Verwendung von Spiritusmotoren gewonnen hat, für welche gerade der mit Benzol versetzte Spiritus sich besonders vortheilhaft erwies, hat sich das Bedürfniss herausgestellt, diese bisher nur versuchsweise zugelassene Benzoldenaturirung allgemein als zweite Art der vollständigen Denaturirung einzuführen. Auf Antrag der Centrale für Spiritus-Verwerthung ist nunmehr in den durch Bundesrathsbeschluss vom 18. September 1902 eingeführten, seit dem 1. October 1902 in Kraft getretenen Abänderungen und Ergänzungen der Branntweinsteuer-Ausführungsbestimmungen zu § 3 der Befreiungsordnung folgender Zusatz gemacht worden:

„Die vollständige Denaturirung kann auch in der Weise erfolgen, dass dem Branntwein 1,25 *l* des allgemeinen Denaturirungsmittels und ausserdem 0,25 *l* Krystallviolettlösung und 2 bis 20 *l* Benzol auf je 100 *l* Alkohol zugesetzt werden.“

Für die Herstellung und die Eigenschaften der Krystallviolettlösung ist Folgendes bestimmt:

„Krystallviolettlösung soll eine Auflösung von Krystallviolett (salzsaures Hexamethylpararosanilin) in Branntwein von mindestens 85,6 Gew.-Proc. sein. In einem Liter der Lösung sollen mindestens 0,4 g des Farbstoffes enthalten sein.

1. Verdampfungsrückstand. Werden 100 cc der Lösung verdampft, so soll der bei 100° getrocknete Rückstand nicht weniger als 40 und nicht mehr als 45 mg betragen.

2. Farbstärke. Wird Krystallviolettlösung mit Wasser auf die 400fache Raummenge verdünnt, so soll diese Verdünnung klar und nicht weniger tief gefärbt sein, als eine Lösung von 0,04 g eines zuverlässig reinen Musters von Krystallviolett in 100 cc Branntwein von mindestens 85.6 Gew.-Proc., welche ebenfalls mit Wasser auf die 400fache Raummenge verdünnt ist.“

Durch die hiermit für Benzolspiritus vorgeschriebene Färbung wird demselben eine tiefblaue Farbe verliehen, ohne dass dadurch die Wirkung und Gebrauchsfähigkeit des Spiritus beeinflusst wird.

Statistik.

Branntweinbrennereien im deutschen Branntweinsteuergebiete während des Betriebsjahres 1901/1902:

Directivbezirke	Gesammtzahl der im Laufe des Betriebsjahres in Thätigkeit gewesenen Brennereien	Hiervon haben hauptsächlich mehlige Stoffe verarbeitet	Darunter Brennereien mit Presshefebereitung	Die Gesammterzeugung an reinem Alkohol betrug hl	Das den im Betriebe gewesenen Brennereien zugewiesene Contingent betrug hl
Preussen	6 638	5 329	790	3 560 285	1 695 491
Bayern	6 893	2 214	9	195 080	156 387
Königreich Sachsen	573	559	5	191 203	104 265
Württemberg	6 477	3 017	8	39 526	48 964
Baden	22 233	2 905	5	67 280	42 737
Grossh. Hessen	261	160	—	20 215	16 093
Mecklenburg	53	53	11	47 284	28 260
Thüringen	103	78	—	7 386	5 047
Oldenburg	25	24	15	6 746	3 631
Braunschweig	30	28	3	18 265	13 943
Anhalt	50	42	—	45 031	29 341
Lübeck	3	2	1	1 912	392
Bremen	21	21	5	1 662	1 408
Hamburg	9	8	8	19 093	12 895
Elsass-Lothringen	26 489	83	—	17 940	3 322
1901/1902	69 858	14 523	860	4 238 908	2 162 176
dagegen im Jahre 1900/1901	74 840	12 905	904	4 051 860	2 166 057
" " " 1899/1900	59 024	15 022	933	3 667 820	2 170 053
" " " 1898/1899	60 926	14 472	954	3 815 569	2 174 505
" " " 1897/1898	60 779	14 037	976	3 287 890	2 176 479
" " " 1896/1897	62 108	13 621	1026	3 100 505	2 171 284
" " " 1895/1896	60 763	13 412	1036	3 333 648	2 170 919
" " " 1894/1895	65 377	13 180	1051	2 951 671	2 188 762
" " " 1893/1894	71 503	12 432	1069	3 262 685	2 145 040
" " " 1892/1893	60 025	12 613	1083	3 028 920	2 031 877
" " " 1891/1892	59 789	11 495	1108	2 948 241	2 134 427
" " " 1890/1891	57 766	12 366	1170	2 969 149	1 923 441
" " " 1889/1890	49 180	11 731	1214	3 144 801	1 977 032
" " " 1888/1889	65 652	9 992	1257	2 727 061	1 990 257
" " " 1887/1888	48 415	11 652	1270	3 058 025	1 935 537

Von den in den letzten beiden Jahren im deutschen Branntweinsteuergebiete betriebenen Brennereien haben Branntwein hauptsächlich erzeugt aus:

	Zahl der Brennereien		Branntwein-erzeugung hl à 100 Proc.	
	1901/02	1900/01	1901/02	1900/01
1. Kartoffeln:				
a) landwirthschaftliche .	6 459	5 796	3 511 895	3 296 705
b) gewerbliche	78	61	7 276	6 075
zusammen .	6 537	5 857	3 519 171	3 302 780
2. Getreide:				
a) landwirthschaftliche .	7 065	6 164	230 804	249 476
b) gewerbliche	921	884	363 373	364 273
zusammen .	7 986	7 048	594 177	613 749
3. Melasse	28	27	88 728	83 797
4. anderen Stoffen.	55 307	61 908	36 832	51 534
Ueberhaupt .	69 858	74 840	4 238 908	4 051 860

An Materialien wurden im Betriebsjahre 1901/02 im Vergleich zum letzten Vorjahre zur Branntweinerzeugung folgende Mengen verarbeitet:

	1901/02	1900/1901
Kartoffeln	30 883 076 hk	27 898 924 hk
Roggen	1 071 308 „	1 058 375 „
Gerste	1 707 886 „	1 659 942 „
Mais und Dari	639 186 „	739 744 „
anderes Getreide und Hülsenfrüchte . . .	184 314 „	162 866 „
andere mehlige Stoffe	13 852 „	16 295 „
Melasse	323 038 „	298 431 „
Kirschen	71 484 hl	149 769 hl
Zwetschgen	355 562 „	443 868 „
sonstiges Steinobst	79 551 „	138 920 „
Kernobst	21 595 „	80 101 „
abgefallenes Kernobst (Fallobst) und Kernobsttreber	65 482 „	285 570 „
Beerenfrüchte	10 104 „	14 877 „
Weinbeeren	83 „	48 „
flüssige Traubenweinhefe	40 747 „	54 131 „
gepresste Traubenweinhefe und Obstweinhefe	10 185 „	9 776 „
nicht gewässerte Weintreber	407 778 „	460 390 „
gewässerte Weintreber	61 563 „	72 411 „
Enzian- und sonstige Wurzeln	1 081 „	1 229 „
Brauereiabfälle	78 540 „	80 695 „
umgeschlagenes Bier, Tropfbier und sonstige Bierrückstände	11 867 „	12 282 „
Hefenbrühe	3 347 „	6 970 „
Traubenwein	36 602 „	36 057 „
Obstwein	2 227 „	2 598 „
Korinthen und Rosinen	521 „	1 237 „
anderen nicht-mehlige Stoffe	56 049 hl 1 557 hk	52 951 hl 1 172 hk

Gegen Entrichtung der Verbrauchsabgabe oder des Eingangszolles wurden im Betriebsjahre 1901/02 im Vergleich zu den früheren Jahren in den freien Verkehr gesetzt an reinem Alkohol:

		inländischer Brannntwein [1])	ausländischer Branntwein	zusammen	auf den Kopf der Bevölkerung
dagegen	1901/02	2 375 778 hl	23 405 hl	2 399 183 hl	4,2 *l*
„	1900/01	2 402 787 „	14 588 „	2 417 375 „	4,3 „
„	1899/1900	2 374 520 „	75 238 „ [2])	2 449 758 „	4,4 „
„	1898/99	2 408 949 „	37 001 „	2 445 950 „	4,4 „
„	1897/98	2 258 845 „	35 901 „	2 294 746 „	4,2 „
„	1896/97	2 244 490 „	36 273 „	2 280 763 „	4,3 „
„	1895/96	2 248 422 „	38 037 „	2 286 459 „	4,4 „
„	1894/95	2 182 044 „	37 195 „	2 219 239 „	4,3 „
„	1893/94	2 223 464 „	37 361 „	2 260 825 „	4,4 „
„	1892/93	2 212 338 „	40 147 „	2 252 485 „	4,5 „
„	1891/92	2 159 616 „	30 287 „	2 189 903 „	4,4 „
„	1890/91	2 150 387 „	46 789 „	2 197 176 „	4,4 „
„	1889/90	2 260 349 „	30 660 „	2 291 009 „	4,7 „
„	1888/89	2 173 840 „	21 437 „	2 195 277 „	4,5 „

An Branntweinsteuer wurden im deutschen Branntweinsteuer-Gebiet während des Betriebsjahres 1901/1902 im Vergleich zum letzten Vorjahre erhoben:

	1901/1902	1900/1901
I. Maischbottichsteuer:	43 696 147 Mk.[3])	39 999 819 Mk.[4])
II. Verbrauchsabgabe zum Satze von:		
0,50 Mk. für 1 Liter à 100 Proc.	13 320 550	14 293 641
0,70 „ „ 1 „ à 100 „	148 114 689	148 676 484
zusammen	161 434 239 Mk.	162 970 125 Mk.
III. Zuschlag zur Verbrauchsabgabe . .	6 115 120	6 521 588
Summe II und III	167 550 359 Mk.	169 491 713 Mk.
IV. Brennsteuer	133 653	4 351 174
überhaupt I bis IV	211 380 159 Mk.[5])	213 842 706 Mk.[6])

Die Gesammteinnahme vom Branntwein (Maischbottichsteuer, Verbrauchsabgabe und Zuschlag zur Verbrauchsabgabe, sowie Brennsteuer, abzüglich aller Rückvergütungen und des Betrages der in Anrechnung gekommenen Berechtigungsscheine) belief sich im Betriebsjahre 1901/02 auf 153 901 976 Mk., im Jahre zuvor auf 151 767 983 Mk.

---

1) Abzüglich der gegen Vergütung der Verbrauchsabgabe ausgeführten Trinkbranntweine und Branntweinfabrikate.

2) Wegen Erhöhung des Zolles vom 1. Juli 1900 ab sind vorher grosse Branntweinmengen eingeführt worden.

3) Hierunter 185 Mk. Materialsteuer und 14 501 Mk. wiedereingezogene Maischbottichsteuer-Vergütung.

4) Hierunter 49 529 Mk Materialsteuer und 3890 Mk. wiedereingezogene Maischbottichsteuer-Vergütung.

5) Hierzu treten 3 Mk., die in Folge eines zu hoch ausgestellten Contingentscheines wieder eingezogen wurden.

6) Hierzu treten noch 280 Mk. wieder eingezogener Kosten für eine zu Lasten der Branntweinsteuergemeinschaft beschaffte Branntweinvorlage (in Hessen-Nassau).

Zu gewerblichen Zwecken einschliesslich der Essigbereitung, zu Heil-, zu wissenschaftlichen, zu Putz-, Heizungs-, Koch- und Beleuchtungszwecken wurden an reinem Alkohol im Berichtsjahre im Vergleich zu den früheren Jahren folgende Mengen abgabenfrei verabfolgt:

	überhaupt	auf den Kopf der Bevölkerung
dagegen 1901/02 . . .	1110050 hl	1,9 l
„ 1900/01 . . .	1155869 „	2,0 „
„ 1899/1900 . .	1043133 „	1,9 „
„ 1898/99 . . .	989966 „	1,8 „
„ 1897/98 . . .	889433 „	1,6 „
„ 1896/97 . . .	867458 „	1,6 „
„ 1895/96 . . .	808279 „	1,5 „
„ 1894/95 . . .	718806 „	1,4 „
„ 1893/94 . . .	664394 „	1,3 „
„ 1892/93 . . .	606670 „	1,2 „
„ 1891/92 . . .	551300 „	1,1 „
„ 1890/91 . . .	519104 „	1,0 „
„ 1889/90 . . .	531375 „	1,1 „
„ 1888/89 . . .	431294 „	0,9 „

Zur Erläuterung wird bemerkt, dass nach § 2 und § 3 der Befreiungsordnung die Denaturirung nur dann als vollständig gilt, wenn sie mit dem allgemeinen Denaturirungsmittel erfolgte, sonst aber stets eine unvollständige ist, d. h. eine solche, neben welcher weitere Maassnahmen zur Verhütung der missbräuchlichen Verwendung des Branntweins zu treffen sind. Die unvollständige Denaturirung wird, wenn nicht besondere Ausnahmen zugelassen werden, in den Gewerbsräumen des betreffenden Antragstellers vorgenommen, und nur von diesem darf der so denaturirte Branntwein verwendet werden; allein der mit 5 *l* Holzgeist und der mit 0,5 *l* Terpentinöl denaturirte Branntwein kann an andere Gewerbetreibende verkauft werden, wenn diese eine besondere Erlaubniss zum Ankauf haben (§ 23 und § 26 der Bfr.-O.). Im Berichtsjahre wurden zum Verkauf nach Denaturirung mit 5 *l* Holzgeist 18164 hl und nach Denaturirung mit 0,5 *l* Terpentinöl 607 hl steuerfrei abgelassen.

Von den nach unvollständiger Denaturirung abgelassenen Branntweinmengen waren denaturirt mit Essig 160287, mit 5 *l* Holzgeist 20404, mit $^1/_2$ *l* Pyridinbasen 509, mit 20 *l* Schellacklösung 1586, mit 1 k Campher 9604, mit 2 *l* Terpentinöl 4935 und mit $^1/_2$ *l* Terpentinöl 52340, mit $^1/_2$ *l* Benzol 2356, mit 1 *l* Benzol 3051, mit 10 *l* Schwefeläther 11210, mit 0,025 *l* Thieröl 75831, mit 300 g Chloroform 671, mit 200 g Jodoform 324, mit 2 *l* Holzgeist und 2 *l* Petroleumbenzin 24, mit 1 *l* technisch reinem Methylalkohol und 1 *l* Petroleumbenzin —, mit 1 k Ricinusöl und 400 g Natronlauge 1710, mit 5 *l* Petroleumbenzin 1052 hl Alkohol.

Von den unvollständig denaturirten Branntweinmengen (abgesehen von den zum Verkauf bestimmten) sind abgelassen worden 164062 hl zur Herstellung von Essig, 1328 hl zur Herstellung von Brauglasur, 258 hl zum Appretiren von Gummizeugen, 16684 hl zur Herstellung von Celluloid, 55747 hl zur Herstellung von Schwefeläther, 415 hl zur Herstellung von Essigäther, 32610 hl zur Herstellung der übrigen im § 4 unter d der Bfr.-O. der genannten Erzeugnisse, 760 hl zur Herstellung von Chloroform, 3460 hl zur Herstellung von Farblacken, 28 hl zur Herstellung von Stempelfarben, 2 hl zur Herstellung von Tinten, 120 hl zur Speisung von Glasierlampen, 1 hl zum Appretiren von Seidenbändern, 76 hl zur Reinigung von Bijouterien, 324 hl zur Herstellung von Jodoform, 46345 hl zur Herstellung wissenschaftlicher Präparate zu Lehrzwecken, 1710 hl zur Herstellung von Natronseifen, 1052 hl zur Herstellung von Wollfetten (Lanolin) und 2141 hl zu anderen Zwecken. — Von den im Betriebsjahre 1901/1902 o h n e Denaturirung steuerfrei abgelassenen Mengen wurden abgelassen 38087 hl an Apotheker und

Heilmittelfabrikanten, 2011 hl an Kranken-, Entbindungs- und Irrenanstalten, 1954 hl an öffentliche wissenschaftliche Anstalten, 17 375 hl an Pulver- und Knallquecksilber-Fabriken.

Oesterreich-Ungarn. Production, Versteuerung, Ausfuhr, sowie steuerfreie Verwendung von Branntwein in den letzten 10 Jahren (hl zu 100 Proc.):

Betriebsjahr	Oesterreich: Production	Oesterreich: Ausfuhr	Oesterreich: Steuerfreie Verwendung	Ungarn: Production	Ungarn: Ausfuhr	Ungarn: Steuerfreie Verwendung
1891/1892	1 228 041	171 999	101 165	1 100 170	157 207	61 753
1892/1893	1 268 903	152 490	108 966	1 056 158	119 078	70 709
1893/1894	1 231 044	120 522	122 750	1 038 495	113 060	73 512
1894/1895	1 354 513	186 910	136 018	880 783	57 027	71 324
1895/1896	1 385 209	180 954	156 849	940 371	40 431	66 302
1896/1897	1 361 148	198 564	176 013	987 935	52 036	75 534
1897/1898	1 362 309	210 110	178 662	1 017 218	74 212	88 662
1898/1899	1 521 634	229 877	197 692	1 111 203	125 713	101 376
1899/1900	1 415 331	238 051	200 085	1 005 490	86 946	95 563
1900/1901	1 513 417	204 354	234 308	997 787	53 110	103 567

Production und Verbrauch von Branntwein in den Niederlanden:

Jahr	Zahl der Brennereien: Kornbrennereien	Zahl der Brennereien: andere	Branntweinproduction in hl zu 50 Proc.: Kornbranntwein	Branntweinproduction in hl zu 50 Proc.: anderer	Verbrauch pro Kopf der Bevölkerung *l* 50 Proc.
1880	490	1	640 622	8 193	9,87
1890	297	1	669 879	9859	8,93
1891	263	1	679 277	21 451	8,99
1892	247	1	661 270	13 348	8,94
1893	239	1	673 163	14 531	8,97
1894	236	1	677 844	4 766	8,86
1895	233	1	650 680	21 197	8,65
1896	221	1	650 050	25 150	8,66
1897	216	2	609 147	76 893	8,46
1898	210	2	585 488	104 630	8,28
1899	201	3	571 825	110 645	8,05
1900	169	4	513 972	188 042	8,23
1901	158	3	501 357	211 227	8,22

Erzeugung von Branntwein in Dänemark:

1901	36 698 139 Pott (à 0,966 *l*)
1900	35 179 743 „
1899	37 211 825 „

Schweden:

1891/1892 . .	von 142 Brennereien	31 940 235 *l* 50 Proc.
1892/1893 . .	„ 142 „	31 058 528 „ „
1893/1894 . .	„ 137 „	36 178 918 „ „
1894/1895 . .	„ 127 „	34 557 892 „ „
1895/1896 . .	„ 132 „	33 244 624 „ „
1896/1897 . .	„ 123 „	35 974 082 „ „
1897/1898 . .	„ 126 „	36 953 100 „ „
1898/1899 . .	„ 131 „	46 713 009 „ „
1899/1900 . .	„ 131 „	45 088 753 „ „
1900/1901 . .	„ 127 „	45 866 202 „ „

An Materialien wurden in Schweden zur Branntweinbereitung verarbeitet:

	1900/1901	1899/1900
Weizen	388 764 k	119 087 k
Roggen	6 019 239 „	6 032 706 „
Gerste	8 875 403 „	8 173 960 „
Mischgetreide	6 279 161 „	5 830 364 „
Hafer	272 098 „	303 764 „
Mais	8 904 473 „	31 792 472 „
Buchweizen	254 245 „	323 116 „
Reis	25 620 „	749 „
Getreide überhaupt	31 019 003 k	52 576 218 k
Kartoffeln	1 781 127 hl	696 384 hl
Rüben	169 336 „	106 236 „
Melasse	5 430 614 k	5 371 999 k
Stärke	519 427 „	91 052 „

Der Trinkverbrauch wird für das Kalenderjahr 1901 auf insgesammt 44 538 905 *l* à 50 Proc. und für den Kopf der Bevölkerung auf durchschnittlich 8,7 *l* à 50 Proc. berechnet.

Frankreich (1. October 1901/1902):

Gewerbliche Brennereien:

	1901/1902	1900/1901
Erzeugung von Alkohol aus		
Wein	105 836 hl	266 573 hl
Obstwein	2 957	5 111
Trebern	19 229	17 518
Mehligen Stoffen	214 629	320 766
Rüben	504 097	942 281
Melasse	992 391	932 131
Anderen Stoffen	364	726
Gesammterzeugung	1 839 503 hl	2 485 106 hl

Eigenbrenner (bouilleurs de cru)
(nach Schätzung):

	1901/1902	1900/1901
Erzeugung von Alkohol aus		
Wein	41 819 hl	73 592 hl
Obstwein	38 264	119 418
Trebern	106 626	121 427
	186 709 hl	314 437 hl

Die gesammte Branntwein-Erzeugung betrug in den Betriebsjahren:

1892/1893	2 279 119 hl	1897/1898	2 263 744 hl
1893/1894	2 434 548	1898/1899	2 533 925
1894/1895	2 252 862	1899/1900	2 641 505
1895/1896	2 108 814	1900/1901	2 799 543
1896/1897	2 028 022	1901/1902	2 026 212

Für den einheimischen Verbrauch und den Eigenverbrauch der nicht gewerblichen Brenner waren im Betriebsjahre 1901/1902 zusammen 1 935 192 hl bestimmt. Zur Verfügung standen an Alkohol im Betriebsjahre 1901/1902 in Frankreich im Ganzen 3 129 628 hl gegen 3 533 762 hl im Jahre zuvor.

Belgien:

	Zahl der betriebenen Brennereien	Erzeugung
1880	319	560 580 hl von 50 Proc.
1890	276	566 280
1898	208	593 340
1899	240	678 460
1900	270	716 950
1901	274	736 910

Russland 1900/01: Verbraucht wurden in Pud (à 16,38 k): Weizen 2 408 586, Roggen 22 845 452, Mais 4 548 838, Luftmalz 2 061 608, Gerstenmehl 300 558, Hafermehl 414 565, Buchweizenmehl 7130, Hirsenmehl 350 621, Grünmalz 12 875 667, Kartoffeln 104 889 673, Melasse 3 984 181 und sonstige Producte, darunter Linsen, Erbsen, Wicken, Stärkemehl, Kleie, Rosinen, Weintrester, Zuckerrübenrückstände 104 645. Producirt wurden im Ganzen 34 580 409 Wedro (à 12,3 *l*) wasserfreien Spiritus.

Vereinigte Staaten von Nordamerika. Während des Jahres 1901 wurden insgesammt 128 568 201 Normalgallonen Branntwein hergestellt gegen 109 245 187 Gallonen im vorhergehenden Jahre und 98 862 492 Gallonen im Durchschnitt der Jahre 1891 bis 1900. Die wichtigeren Arten von Trinkbranntwein wurden in den letzten vier Jahren in folgenden Mengen hergestellt:

	1898	1899	1900	1901
	Normalgallonen			
Whisky aus Mais	13 439 459	17 256 331	19 411 829	26 209 804
desgl. aus Roggen . . .	8 818 240	10 792 565	14 296 568	18 263 709
Rum	1 340 547	1 494 379	1 614 514	1 724 582
Gin	1 267 579	1 266 823	1 597 081	1 636 299
Fruchtbranntwein (auch aus Aepfeln, Birnen, Weintrauben)	2 906 198	3 097 769	3 760 487	4 047 602

IV. Gruppe.

Faserstoffe, Färberei.

Faserstoffe.

Zum Rösten von Flachs wird nach C. Dziallas (D. R. P. Nr. 126 611) der Stengelflachs erst mit einer Oxalsäurelösung und darauf mit einer Lösung von Soda und Seife gekocht.

Verfahren zur Umwandlung von roher, grüner oder getrockneter Ramie-, Chinagras- oder anderer Faser in verspinnbare Faser von C. Masse (D. R. P. Nr. 130 745) besteht darin, dass man die Fasern zunächst in ein erhitztes alkalisches Bad taucht, hierauf nach dem Ausschleudern mit einer alkalischen Mischung gepulverter mehl- oder stärkehaltiger Substanzen unter Zusatz von gepulverten indifferenten Körpern vollständig tränkt, trocknet und die Fasern durch Reibung oder Behandlung mit Walzen von den fremden Bestandtheilen befreit.

Das Verfahren zur gleichzeitigen Verarbeitung von Maiskolbendeckblättern auf lange spinnbare und kurze zur Papierfabrikation sich eignende Fasern von L. v. Ordody (D. R. P. Nr. 130 851) besteht darin, dass das Rohmaterial mit einer Natron-, Kali- oder Kalklauge von etwa 3° B. gekocht und darauf gewaschen wird, wobei gleichzeitig eine Trennung der langen und der kurzen Faser erfolgt, worauf das Fasermaterial mit einer verdünnten Essigsäurelösung nachbehandelt, sodann nochmals gewaschen und getrocknet wird.

Zur gleichzeitigen Verarbeitung von Schilf, Binsen und anderen Halmfasern auf spinnbare Langfasern und für die Papierfabrikation sich eignende kurze Fasern wird nach L. v. Ordody (D.R.P. Nr. 136 100) Schilf, Binsen oder andere Halmfasern zunächst macerirt, nach dem Weichmachen entwässert, in dünne Längsstreifen geschnitten und alsdann mit einer Lauge gekocht, welche aus einer 2- bis 3proc. Natron- oder Kalilauge mit einem Zusatz einer Petroleum-Kalkemulsion besteht. Hierauf wird das Material mit Wasser gewaschen, wobei eine Trennung der langen und kurzen Fasern erfolgt. Beide Fasermaterialien werden alsdann für sich in ein aus verdünnter Essigsäurelösung be-

stehendes Bad gebracht, wonach die Langfasern nach dem Waschen, Trocknen, Mürbemachen und Hecheln zum Verspinnen, die Kurzfasern nach dem Waschen und Trocknen für die Papierfabrikation geeignet sind.

Zur Herstellung von Baststoff wird nach H. G. User (D. R. P. Nr. 132412) ein aus einem Klebstoffbehälter ablaufendes Bastband auf einen Trockenhaspel in neben einander liegenden Windungen, die sich theilweise überdecken, gebracht. Zur Ausführung des Verfahrens dient ein Trockenhaspel, vor welchem ein Klebstoffbehälter auf einer Schraubenspindel gelagert ist, deren Gewindesteigung so bemessen ist, dass bei Drehung des Haspels und der Spindel der Klebstoffbehälter mit dem Bande sich in der zum Ueberdecken der Windungen erforderlichen Weise fortbewegt. Der Klebstoffbehälter führt am Ende seiner Längsbewegung durch Anschläge die Verschiebung einer Riemengabel herbei, welche den Riemen zur Einleitung der Drehbewegung der Schraubenspindel auf den Antriebscheiben verschiebt. Dies hat die entgegengesetzte Drehung der Schraubenspindel und damit die Umkehr des Klebstoffbehälters zur Folge.

Um Cocos- und ähnlichen Fasern ein dem Pferdehaar ähnliches Aussehen zu verleihen, werden nach W. H. L. Alfred (D. R. P. Nr. 132481) die gekochten, feuchten Fasern gelockert und theilweise vorgetrocknet, hierauf gewellt und fertig getrocknet und schliesslich gefirnisst und abermals getrocknet. Das Lockern und Vortrocknen der Fasern geschieht in einer an der Innenwand mit Längsleisten besetzten und mit einem Schlagwerk versehenen, sich drehenden Siebtrommel.

Wollwaschmaschine. Nach E. Märtens (D. R. P. Nr. 128586) sind ausser den gewöhnlichen, nach der Eintrittsseite jedes Troges angeordneten Tauchwalzen ähnliche, zwangläufig angetriebene Regelungswalzen vorgesehen, welche die Wolle mit geringerer Geschwindigkeit sich bewegen lassen als der Flüssigkeitsstrom und sie in Folge dessen vor sich anstauen.

Vorbereitung von Wolle und Haaren für das Verspinnen. Nach E. Mundorf (D. R. P. Nr. 125658) wird zur Verhütung des Verfilzens der späteren Waare das Fasergut nicht wie bisher gekrempelt, sondern als zusammenhängendes Vliess oder unter Wahrung der Faserrichtung als von Hand gelegte Decke geöffnet und verzogen, so dass in dem entstehenden, zu verspinnenden Band die Schuppen der Fasern gleiche Richtung haben.

Verfahren zur Behandlung von Seide in Cocon-, Fäden- oder Gewebeform der Société lyonnaise de teinture, impression, Apprêt et Gaufrage (D. R. P. Nr. 126967). Um der Seide einen grösseren Glanz zu geben, als dies mit Hilfe der gebräuchlichen Verfahren möglich ist, wird die Seide in gespanntem Zustande oder unter anderen Bedingungen, welche ein Zusammenziehen der Seide verhindern, in eine Flüssigkeit, wie z. B. Salzsäure, eingetaucht, welche an und für sich das Bestreben besitzt, ein Zusammenziehen der Seide herbeizuführen.

Verfahren zum Entbasten von Rohseide in Wolle-Seidegeweben. Nach Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 129451) eignet sich das im Pat. 117249 beschriebene Verfahren, welches für Seide und Baumwollseidegewebe bestimmt ist, auch für Gewebe aus Wolle und Rohseide, besonders nicht entbasteter Grège-Seide. Die vorappretirte Waare wird in lauwarmem Wasser gut genetzt, geschleudert und nun in einem Bade von nachstehender Zusammensetzung entbastet: 300 Th. Traubenzucker oder Glycerin, 200 Th. Wasser, 700 Th. Natronlauge von 40° Bé. Dieses Bad hält man auf einer Temperatur von 7 bis 10° und belässt die Waare darin 2 bis 5 Minuten. Alsdann wird abgepresst, abgesäuert, gespült und getrocknet. Die Seide ist sodann entbastet und weder Seide noch Wolle sind angegriffen. Die Mengen des Alkalis sowie des anzuwendenden Schutzmittels können variirt werden. Man wird jedoch bei grösserer Menge Alkali vortheilhaft niedrige Temperaturen anwenden, während die Entbastung in schwächer alkalischen Bädern vorzugsweise bei entsprechend höherer Temperatur vorgenommen wird.

Zur Erhöhung der Isolationsfähigkeit und Elektrisirbarkeit von Seide tränkt Ch. Henry (D. R. P. Nr. 130977) die Seide mit einer sehr verdünnten Collodium- oder Celluloidlösung von 1 Proc. Nitrocellulose-Gehalt.

Fibroin und Leim der Seide. E. Fischer und A. Skita (Z. physiol. 1902, 221) haben gereinigtes Fibroin der Hydrolyse unterworfen und auf Diaminosäuren geprüft. Es konnte Arginin nachgewiesen werden; ferner konnte die Anwesenheit von Serin in den Spaltungsproducten des Fibroins bewiesen werden. Wesentlich verschieden vom Fibroin ist in den äusseren Eigenschaften der Seidenleim. Derselbe liefert bei der Dialyse eine reichliche Menge von Diaminosäuren, unter denen das Arginin sicher nachgewiesen wurde. Der Unterschied in der Zusammensetzung von Seidenleim und Fibroin scheint wesentlich nur ein quantitativer zu sein; denn die Monoaminosäuren, welche dort gefunden wurden, scheinen auch hier vorhanden zu sein. Neben dem von Cramer nachgewiesenen Tyrosin und Serin wurden Alanin und Spuren von Glykokoll gefunden.

Die Ursache des Stocks in Wollwaaren untersuchte W. Kalmann (Färbz. 1902, 245 u. 377). Darnach werden die Stockflecke durch eine Bakterienart bewirkt. Die Stockbakterien sind gegen verdünnte Säuren, sowohl anorganische wie organische, sehr empfindlich. In saurer Flotte gefärbte Stücke werden vor dem Auswaschen der Säure nicht stockig. Wenn sich in auf saurer Flotte ausgefärbten Stücken nach dem Färben Stockflecken zeigen, so waren diese schon im ungefärbten Stücke vorhanden. Bei Verwendung von Beizenfarbstoffen kann das Erkenntlichwerden der Stockflecken auch erst nach längerer Zeit erfolgen. Am schnellsten entwickelt sich der Stock auf schwach alkalischen küpenblauen Stücken. Indigo wird von den Stockbakterien thatsächlich zerstört, und die hellen Flecken sind entweder

ganz oder zum Theile darauf zurückzuführen. Bei vielen anderen Farbstoffen ist aber die Entstehung der lichten Flecken durch die Zerstörung der Wollhaare zu erklären. Manche Farbstoffe, wie z. B. Methylenblau, wirken gegenüber den Stockbakterien direct antiseptisch, so dass sich auf mit solchen Farbstoffen gefärbten Tuchen trotz alkalischer Reaction derselben kein Stock entwickelt. — Stockig gewordene Waare ist nicht wieder gut zu machen.

Fleckenbildung auf Seidenstoffen. P. Sisley (Z. Farben. 1902, 544) untersuchte Flecke, welche auf Seidenstoffen entstanden waren. Mikroorganismen waren nicht daran betheiligt, wohl aber die Durchfeuchtung mit Schweiss, dessen Kochsalzgehalt die Flecken hervorruft. Selbst in 0,5proc. Lösung wirkt das Kochsalz kräftig auf die Fasern und Farbstoffe. Es sollten daher auch bei der Verarbeitung der Seide kochsalzhaltige Stoffe vermieden werden. Besonders soll der Färber und Appreteur jede Maassnahme unterlassen, die Salz auf der Seide zurückhalten kann. Damit sind Präparate gemeint, die bei der Appretur eine gewisse Geschmeidigkeit ergeben sollen und die Chlorcalcium oder Chlormagnesium enthalten unter Zusatz von Traubenzucker oder Glycerin. Alle Appreturen, welche hergestellt werden, indem man mittels Stärke oder Stärkemehl und Aetznatron eine Steife macht und dann das Alkali mit Salzsäure neutralisirt, sind gefährlich, denn sie enthalten Chlornatrium. Sisley hatte Gelegenheit, Bänder aus Halbseide zu prüfen, deren Seide, ohne beschwert zu sein, vollständig zerstört war, in Folge einer Kalandrirung nach vorhergegangenem Befeuchten mit Salzwasser. — Bei dem Verweben muss der Fabrikant die grösste Reinlichkeit der Arbeiter verlangen; die Arbeiter müssen sich häufig die Hände waschen und dürfen während ihrer Arbeit nicht rauchen oder schnupfen. — Stücke mit sehr empfindlichen Färbungen dürfen, wenn sie keine Flecke bekommen sollen, nur solchen Arbeitern anvertraut werden, welche keine schweissigen Hände haben, und man muss Sorge tragen, dass die Gewebe nie mit schweissigen Händen in Berührung kommen. Den Arbeitern und Arbeiterinnen muss unbedingt verboten werden, in den Websälen zu essen, und nach ihrer Mahlzeit müssen sie ihre Hände waschen. — Beim Weben und Spinnen muss jeder Gebrauch von Seife ausgeschlossen werden, denn diese ist die häufigste Ursache der Flecke, die man auf den Ketten beobachtet. Von dem Arbeiter der Reinigungsanstalt muss man verlangen, dass er alle Präparate vermeidet, die Seife, Chlorverbindungen oder organische Chlorproducte enthalten. Er darf nur reines Benzin und reine Flüssigkeiten verwenden. Diejenigen Flecke, welche durch diese Behandlung nicht entfernt werden, bleiben besser nicht entfernt, und man fordere, um sie zu vermeiden, grössere Sorgfalt von dem Weber.

Beschwerte Seide. R. Gnehm, O. Roth und O. Thomann (Färbz. 1902, 133) untersuchten fleckige Seiden, besonders hellgefärbte Taffetas-Artikel. Die Versuche ergaben, dass die Verfärbung und Zerstörung der Seide nicht durch Mitwirkung von Mikroorganismen ver-

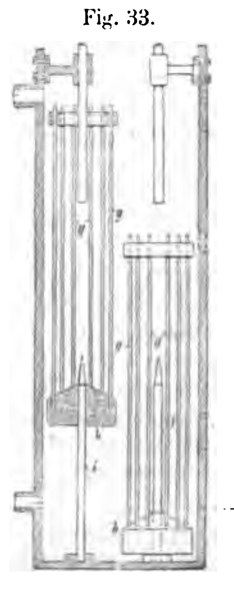
anlasst worden sein konnten. Körper, welche beim Beschweren, Färben und Aviviren auf die Faser übertragen werden, wie Zinnverbindungen, Schwefelsäure, Oel u. s. w., können nicht die directe und jedenfalls nicht die alleinige Ursache der Schäden sein. Fruchtsäfte bewirken keine Veränderungen, wie sie unsere Muster zeigen. Mit Schweiss gelingt es, Flecken hervorzurufen, welche in ihrem Aussehen und ihrer sonstigen Beschaffenheit mit den bei der Lagerung sich bildenden übereinstimmen.

Verfahren zur Herstellung von Zellstoff aus den bei der Gewinnung der Baumwolle an den Schalen des Baumwollsamens verbliebenen Fasern. Nach Angaben der American-By-Products-Company (D. R. P. Nr. 134263) wird den genannten Fasern zunächst durch Behandlung mit Kohlenwasserstoffdämpfen der Gehalt an Wachs- und Gummiarten, Oelen und Fetten entzogen. Die so entfetteten Fasern werden dann bis zu ihrer völligen Aufschliessung mit schwacher Aetzalkalilauge unter Druck gekocht und schliesslich ausgewaschen.

Zur Herstellung künstlicher Fäden aus Celluloselösung oder dergl. wird nach C. F. Topham (D. R. P. Nr. 125947) die Lösung unter Druck durch ein in einem Raum befindliches Filter getrieben, sammelt und entluftet sich in dem Raum und tritt dann aus diesem durch ein brausenartiges Mundstück in Fäden aus. (Vgl. J. 1901, 509.)

Verfahren und Vorrichtung zur Aufsammlung und Weiterverarbeitung von künstlicher Seide. Nach E. Thiele (D. R. P. Nr. 133427) sinken zur Aufsammlung von künstlicher Seide die Seidenfäden in ein mit Flüssigkeit gefülltes cylindrisches Gefäss (Spinntopf) herab, dessen Weite etwa dem Durchmesser der durch freiwillige Lagerung der Fäden entstehenden regelmässigen Schraubenwindungen entspricht. Dabei können die Fäden unmittelbar im Spinntopf gesponnen oder in ihm nach dem Spinnen und nach Bedarf nach Abstreifen von einer die Fäden von den Spinnöffnungen abziehenden Walze aufgesammelt werden. Der Spinntopf kann einen kegelförmig erhöhten Boden *h* (Fig. 33) besitzen, um die Ablagerung des Fadens in Schraubenwindungen zu erleichtern. Wird in seiner Achse ein spitzer Kern *i* angeordnet, der entsprechend dem Höherwerden der Fadenschicht in dem Spinntopf nach aufwärts gelangt, so lässt sich eine Verwirrung der Fadenwindungen bei der Weiterverarbeitung verhüten. Der Spinntopf kann durchbrochen sein, indem er aus einer Anzahl cylinderförmig angeordneter Stäbe *g* hergestellt wird, um bei Störungen in der Ablagerung der Fäden bequemer zu letzteren

Fig. 33.



gelangen zu können. Der Spinntopf kann ferner Siebböden und Zu- und Abflussrohre enthalten, um die aufgesammelten Fäden im Spinntopf selbst mit Flüssigkeit weiter behandeln zu können. Zum Zwecke des Zwirnens der aus mehreren Spinnöffnungen heraustretenden Fäden während ihrer Ablagerung erhält der Spinntopf gegebenenfalls eine Drehbewegung. Die Spinnöffnung kann entsprechend dem Anwachsen der Fadenschicht gehoben oder der Spinntopf gesenkt werden, um die Fallhöhe des sich ablagernden Fadens stets gleich zu erhalten. Werden mehrere Spinntöpfe um eine gemeinsame Drehachse angeordnet, so lässt sich durch Drehung der Spinntöpfe um diese Drehachse und Zusammenführen der aus den Töpfen heraustretenden Fäden ein Verzwirnen der letzteren erzielen.

Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit von Cellulosefäden von E. Thiele (D. R. P. Nr. 134 312) besteht darin, dass man die Cellulosefäden nach dem Trocknen durch dehydratisirend wirkende Mittel (Chlorcalciumlauge, Alkohol u. dgl.) von ihrem chemisch gebundenen Wasser befreit.

Künstliche Seide. Nach E. Thiele (Z. Farben. 1902, 73) werden jetzt allein im Wupperthal täglich 300 bis 400 k künstlicher Seide verarbeitet, am meisten der Pauly'sche Glanzstoff[1]) der Vereinigten Glanzstofffabriken in Elberfeld. Die Deutsche Viskose-Compagnie in Breslau scheint noch keine Viskoseseide zu liefern, auch aus Cellulosetetracetat ist noch keine Seide auf dem Markte. Der Preis für künstliche Seide ist jetzt auf 20 bis 25 Frcs. zurückgegangen.

Haarersatzmittel aus künstlicher Seide (vgl. J. 1901, 513) untersuchte K. Süvern (Färbz. 1902, 1) mikroskopisch.

Wasserdichtmachen von Geweben, Papier o. dgl. mit einem Gemisch von fett- und harzsauren Zinksalzen und Benzol. Nach J. E. Thornton und Rothwell (D. R. P. Nr. 124 973) mischt man 6 Th. Zinkoleat, 4 Th. Zinkstearat, 1 Th. Zinkresinat und 100 Th. Benzol in einer Knetmaschine zweckmässig bei 30 bis 50°, bis eine gleichmässige zähe Masse entsteht, und breitet diese auf dem Gewebe oder Papier oder der Tapete aus, oder man behandelt die Stoffe mit einer verdünnten Lösung der Masse.

Zur Herstellung wasserdichter Gewebe unter Zuhilfenahme von Wollstaub u. dgl. breitet E. T. Whitelow (D. R. P. Nr. 131 960) den Wollstaub vorläufig auf eine Stoffunterlage von Leinen aus, welche angefeuchtet oder mit einer sehr schwachen Klebstofflösung bedeckt ist, trägt dann auf den Wollstaub eine dünne Kautschuklösung (1 Th. Kautschuk und 20 Th. Naphta) durch Auffliessenlassen auf, wobei die Feuchtigkeit genügt, den Wollstaub festzuhalten, bringt nach dem Trocknen eine zweite dickere Kautschuklösung (1 : 5 Naphta) auf, presst das wasserdicht zu machende Gewebe darüber und zieht darauf die Stoff-

1) Vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, Bd. 2, S. 139 (Leipzig 1902, O. Wigand).

unterlage wieder ab, wobei die Kautschukschicht mit Wollstaub überzogen bleibt. Sie kann dann warm oder kalt vulcanisirt werden.

Verfahren zur Herstellung von porösem Steifgewebe. Nach C. W. Schwamm (D. R. P. Nr. 129966) wird auf ein poröses luftdurchlässiges Gewebe eine meist gefärbte elastische Masse von Kautschuk oder Celluloid in Form eines Musters, z. B. eines Netzes oder Gitters, derart aufgetragen, dass einzelne von der Masse nicht bedeckte poröse Felder frei bleiben, welche bei Verwendung des Steifgewebes als Ersatz für Steiffutter oder zur Herstellung von Hüten die Ausdunstung des Körpers ermöglichen.

Zur Tränkung von Baumwoll-Treibriemen oder Seilen werden diese nach B. Reichelt (D. R. P. Nr. 128174) mit einer durch Spiritus verdünnten Mischung von Leinöl und Harzen auf kaltem Wege getränkt und die Kanten zur Schaffung ganz glatter Anlaufflächen mit einem die Lücken ausfüllenden Anstrich versehen und geglättet.

Das Fleckwasser von J. G. Schwemmer (D. R. P. Nr. 129882) besteht aus einer Mischung von 40 g Terpentinöl, 40 g Ammoniak, 20 g Seifenspiritus, 20 g Brennspiritus, 20 g Aether und 20 g Essigäther. Der Seifenspiritus oder die alkoholische Seifenlösung dient dazu, beim Schütteln des Fleckwassers vor dem Gebrauch eine haltbare Emulsion zu erzeugen und beim Reinigen das Entstehen der lästigen Fleckenränder zu vermeiden.

Zur Reinigung von durch Mineralöl verunreinigten Faserstoffen wird nach A. Goldzweig (D. R. P. Nr. 127506) das zu entfettende Material in verschlossenen Gefässen durch Dampfeinströmung auf 100° erhitzt, worauf das geschmolzene, dünnflüssig gewordene Mineralfett in bekannter Weise mittels starken hydraulischen Druckes aus den verunreinigten Faserstoffen ausgepresst und in einem Gefäss aufgefangen wird, in welchem es einige Zeit unter fortwährendem Umrühren erwärmt und abstehen gelassen wird. Alsdann wird das oben befindliche, abgestandene, dünnflüssige Oel von der unteren, seifenähnlichen Fettschicht entfernt. Das dünnflüssige Mineralöl wird durch Filtration gereinigt und kann wieder verwendet werden. Das dickflüssige und emulgirbare Fett wird zwecks Reinigung nach bekannter Methode mit Kalk behandelt, zu einer breiartigen Masse vermischt und längere Zeit gekocht. Die sich hierbei bildende Kalkmasse wird nach Abkühlen und Abstehen von der schmutzigen, darunter befindlichen Flüssigkeit abgeschieden, mit Wasser nachgewaschen und mit Salzsäure versetzt. Das von der überschüssigen Salzsäure befreite Mineralfett wird mit einem Ueberschuss von reinem Wasser behandelt.

Abstellvorrichtung an Benzindestillirapparaten für chemische Waschanstalten von W. Bischof (D. R. P. Nr. 122491).

Bleicherei, Färberei, Zeugdruck.

Apparate. Vorrichtung zum Färben von Kötzern unter Anwendung einer kreisenden Flotte. Nach C. Wolf (D. R. P. Nr. 129891).

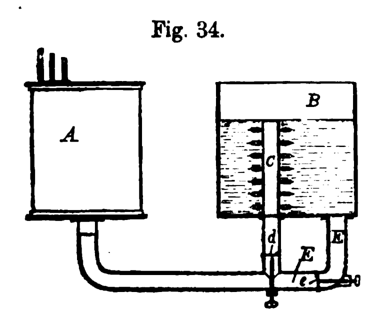
erweitert sich das in den Materialbehälter einmündende Flottenleitungsrohr nach dem Behälter zu trichterartig, um ein strahlenförmiges Eintreten der Flotte zu vermeiden, die Eintrittsgeschwindigkeit der Flotte zu verringern und so gleichmässige Ausfärbung aller Garnkörper zu erzielen.

Färben, Bleichen u. s. w. von Gespinnsten in aufgewickeltem Zustande. Nach O. Venter (D. R. P. Nr. 132 102) wird unter Verwendung eines abwechselnd zur Wirkung kommenden Druckmittels und Vacuums die Flotte in bekannter Weise in entgegengesetzten Richtungen durch das Material getrieben. Die Wirkungsdauer der beiden Kraftmittel wird mit Hilfe zweier Steuervorrichtungen bestimmt, deren Steuerorgane selbstthätig durch einen Schwimmer beim höchsten und tiefsten Stand der Flotte im Arbeitsbehälter ausgerückt werden, während ein in Folge Nachwirkung des Druckmittels oder Vacuums auf den Flottenspiegel seine Lage ändernder zweiter Schwimmer eine Sperrung für dasjenige Steuerorgan löst, dessen Steuerung in Thätigkeit treten soll, worauf eine selbstthätige Wiedereinrückung dieses Steuerorgans erfolgt.

Copträger für Färbereizwecke. Nach J. Major (D. R. P. Nr. 127 313 u. 131 703) liegen die Stützungslinien für den Cop auf zwei Metallschienchen von U- oder V-förmigem Querschnitt, die mit ihren Scheitellinien einander zugekehrt sind, und in bekannter Weise in ihrem mittleren Theile zum Zweck der Federung ausgebogen, an den zusammenlaufenden Enden verlöthet und an den anderen Enden von einem Einsatzstück getragen werden.

Vorrichtung zum selbstthätigen Reinigen der gelochten Hohlspindeln beim Bleichen, Färben, Beizen u. s. w. von Cops, Kreuzspulen u. dgl. Nach B. Schubert (D. R. P. Nr. 127 239) wird die Flotte in wechselnder Richtung durch das Material bewegt. Hierbei wird ein Theil derjenigen Flotte, welche die Cops von aussen nach innen durchdrungen hat, und welche mitgerissene Fasern und Fremdkörper enthält, durch die Cops von innen nach aussen zurückgeführt. Der Rest der Flotte gelangt, ohne die Cops zu durchfliessen, direct in die Farbkufe zurück. Auf diese Weise wird dem grössten Theile der losen Fasern und Fremdkörpern ermöglicht, sich nicht im Innern der Spindeln, sondern auf der Oberfläche der Cops bez. im Flottenbehälter abzusetzen. Zwischen dem Flottensammelgefäss *A* (Fig. 34) und dem Materialträger *C* ist zu diesem Zweck eine selbstthätige oder von Hand bediente Stau- bez. Abschlussvorrichtung *d* und zwischen Flottensammelgefäss und Färbebottich *B* eine theilweise oder auch ganz abschliessbare Verbindung *E*, *e* vorgesehen.

Fig. 34.



Vorrichtung zum Färben, Bleichen u. s. w. von Cops, Spulen u. dgl. mittels Durchtreibens der Flotte durch das Material nach C. Wolf (D. R. P. Nr. 121 908 u. 125 405).

Spulenlager für Strähngarnwaschmaschinen von A. Weidmann (D. R. R. Nr. 129 542).

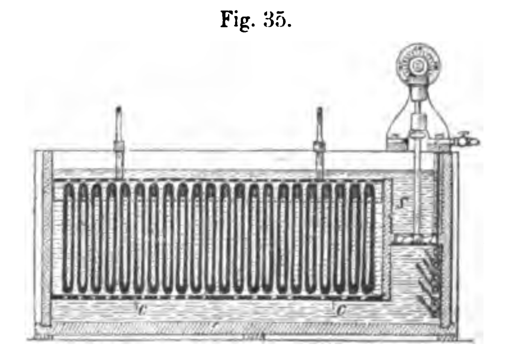
Materialträger für Vorrichtungen zum Färben von auf eine sich im Flottenbehälter drehende Trommel aufgewickeltem Vorgespinnst, Faserbändern u. s. w. Nach F. Desurmont (D. R. P. Nr. 130 023) wird das zu färbende Material durch dem Trommelmantel entsprechend ausgebildete gelochte Platten, Gitter o. dgl. abgedeckt, die derart auf der Trommel festgehalten werden, dass sie sich auf der unteren, in der Färbeflotte befindlichen Hälfte der Trommel von dem Material entfernen können, also keine Pressung auf dasselbe ausüben und der Färbeflotte ungehindert den Zutritt zu dem Material gestatten.

Imprägnirmaschine für Strähngarn mit um eine senkrechte Achse sich bewegenden, in senkrechten Ebenen liegenden Garnwalzpaaren. Nach W. Hildebrandt (D. R. P. Nr. 135 124) werden die die Imprägnirflotte enthaltenden Tröge durch eine gleichzeitig mit der Bewegungsvorrichtung für die Garnwalzenträger angetriebene Hubvorrichtung ohne Unterbrechung der Garnwalzenträgerbewegung derartig gehoben und gesenkt, dass bei der kreisenden Bewegung der Garnwalzenpaare die auf diesen befindlichen Garne nach Bedarf in die Imprägnirflotte eingetaucht werden oder nicht.

Färben von in Kisten verpackten Cops, Spulen o. dgl. Nach G. de Keukelaere (D. R. P. Nr. 134 397) werden die Zwischenräume und Kanäle zwischen den Garnkörpern mittels eines pulverförmigen Materials ausgefüllt, um der durch den Färbekasten geleiteten Flotte auf ihrem Wege einen gleich grossen Widerstand entgegenzusetzen. Die Ausfüllung der Zwischenräume mit dem pulverförmigen Material kann beispielsweise durch einen Wasserstrahl erfolgen, dessen Energie die Vertheilung des Materials bewirkt.

Färbemaschine für Strähngarn. Nach J. Hussong (D. R. P. Nr. 132 913) wird die in beständigem Kreislauf durch das in Strähnen aufgehängte Garn hindurchgetriebene Färbflüssigkeit in bekannter Weise in der ganzen Breite des Bottichs über die das Garn von der Bewegungsvorrichtung trennende lothrechte Scheidewand hinweggeführt. Um hierbei die kreisende Farbflotte über die ganze Länge der Abtheilung gleichmässig zu vertheilen, ist die Abtheilung zur Auf-

Fig. 35.



nahme der Garnsträhne mit einem unteren durchlöcherten Boden *c* (Fig. 35) versehen, dessen Oeffnungen in der Nähe der verticalen Scheidewand *S* entweder einen grösseren Abstand von einander oder einen kleineren Durchmesser haben als nach dem entgegengesetzten Ende der Abtheilung hin.

Maschine zum Bedrucken, Dämpfen und Waschen von Kettengarnen. Nach R. Kramp (D. R. P. Nr. 132 004) wird das aufgespannte Garn mittels eines an demselben entlang bewegten, durch eine Jacquardmaschine an den gewünschten Stellen zum Stillstand gebrachten Druckwagens bedruckt, alsdann selbstthätig auf einen Wagen übergeführt.

Steuerung für die Zugabe von Verstärkungsflotte für Vorrichtungen zum Färben, Bleichen u. s. w. von Gespinnsten mit abwechselnd durch das Arbeitsgut gesaugter und gedrückter Flotte von O. Venter (D. R. P. Nr. 134 396).

Verfahren zur Behandlung von Garnsträhnen mittels flüchtiger Lösungsmittel in einem luftdicht verschlossenen Behälter von J. E. Prestwich (D. R. P. Nr. 134 323). Nachdem in bekannter Weise das Hindurchführen der Garnsträhne durch die Flüssigkeit im Behälter, das Ausschleudern der Garnsträhne nach dem Ablassen der Flüssigkeit und das Trocknen unter Zuführung von Heissluft in den Behälter erfolgt ist, wird der Behälter abgekühlt und dadurch das theilweise vergaste Lösungsmittel verdichtet, um die Bildung eines Sprenggemisches von Gas und Luft zu verhindern.

Vorrichtung zum Färben von Gespinnsten u. dgl. Nach F. Scharmann (D. R. P. Nr. 134 325) sind die in bekannter Weise um die mittlere Flottenzuleitungskammer angeordnete Materialienkammer und die Flottenzuleitungskammer durch zur Einströmrichtung der Flotte quergelegte Zwischenwände *e* und *h* (Fig. 36) in Unterkammern getheilt, um die Flotte durch die Unterkammern des Materialienbehälters in zu einander entgegengesetzten Richtungen hindurchzuführen.

Vorrichtung zum Färben, Bleichen u. s. w. von Kötzern, Spulen u. dgl. mit in wechselnder Richtung kreisender Flotte von

Fig. 36.

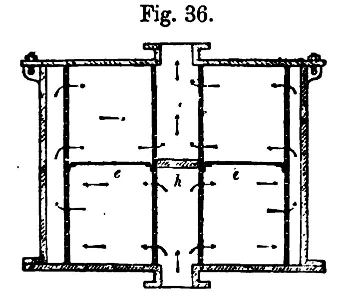
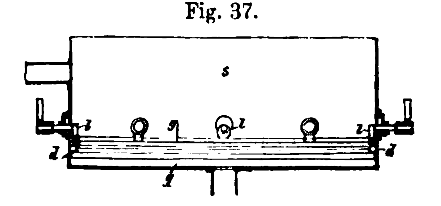


Fig. 37.



G. Apel (D. R. P. Nr. 133 918). Eine den Färbebehälter in zwei von einander getrennte Räume *q* und *s* (Fig. 37) theilende, nach oben aus dem Behälter herausnehmbare Materialträgerplatte *g* findet in bekannter Weise Anwendung. Das Aufpressen der letzteren

auf die an den Behälterwandungen vorgesehenen Dichtungsleisten *d* erfolgt mit Hilfe von Excentern, Daumenscheiben *l* u. s. w., die bei ihrer Drehung zwecks Freigabe der Materialbehälterplatte *g* gleichzeitig mittels Curvennuthen seitlich verschoben werden.

Behandlung von aufgewickelten Geweben mit in Richtung der Achse des Wickels durch denselben geführten Flüssigkeiten u. s. w. Nach W. Mather (D. R. P. Nr. 126 636) ist der Materialbehälter *A* (Fig. 38) oben offen. In ihm erhält die wagrechte drehbare Tragachse *B* des Wickels ihre Unterstützung einerseits durch einen in die Wickelnabe eintretenden Bolzen *a*, andererseits durch ein oben offenes Lager *b*. Durch die Verschiebung des letzteren wird die Stirnfläche des Wickels gegen die gelochte Abschlussscheibe *c* gepresst.

Fig. 38.

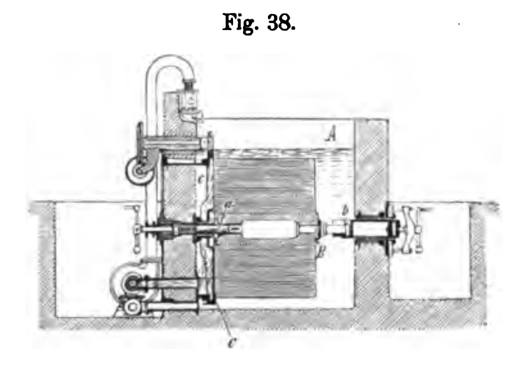


Fig. 39.

Vorrichtung zum Bleichen, Färben, Waschen u. dgl. von Gespinnstfasern, Gespinnsten und Geweben aller Art mit kreisender Flotte. Nach Rösch & Cp. (D. R. P. Nr. 127 150) ist der cylindrische mit gelochtem Mantel versehene Materialbehälter *a* (Fig. 39) in einem Kessel *c* drehbar angeordnet. Der zwischen Materialbehälter und Kessel liegende Raum wird durch gegenüber liegend angeordnete Dichtungsleisten in zwei Kammern *f* und *g* getheilt. In diese münden die Saugbez. Druckleitungen, durch deren Vermittelung beim Drehen des Materialbehälters die Flüssigkeit durch das Material diametral hindurchgesaugt oder gepresst, also gezwungen wird, sich fortwährend andere Durchgangswege zu suchen.

Materialträger für Färbevorrichtungen mit kreisender Flotte und in einem Cylinder mittels Pressdeckels gehaltenem Material. Nach Hartmann & Cp. (D. R. P. Nr. 129 354) wird der Materialträger zwecks Entleerung des Materialcylinders ohne Ortsveränderung des letzteren gebildet aus einem über das im Färbbottich vorge-

sehene Flottensteigrohr gestülpten, durchbrochenen Hohldorn *d* (Fig. 40), welcher unten einen Aufnahmeteller *e* für das Material trägt, während sein Oberende die Mutter für die Stellschraube des Pressdeckels bildet.

Vorrichtung zum Färben u. s. w. von Gespinnsten u. dgl. mit in wechselnder Richtung kreisender Flotte. Nach F. Scharmann (D. R. P. Nr. 132 015) sind in dem geschlossenen Flottenbehälter in bekannter Weise die Materialienkammern unter Zwischenschaltung von Flottenkammern neben einander angeordnet, und vor und hinter den Materialkammern in Bezug auf den Flottenlauf über und unter denselben ist je eine Flottenleitungskammer angebracht. Die zwischen den Materialkammern *g* (Fig. 41) vorgesehene Flottenleitungskammer ist durch eine Scheidewand getheilt, die in Verbindung mit zwei anderen

Fig. 40.

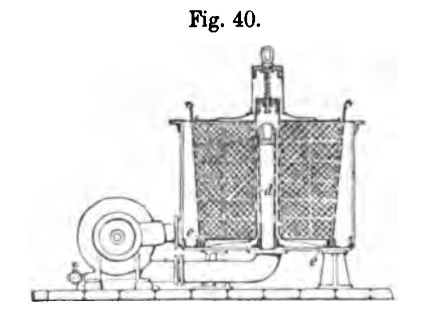
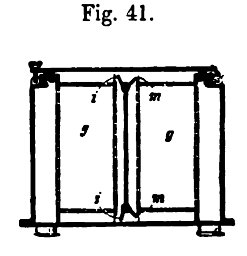


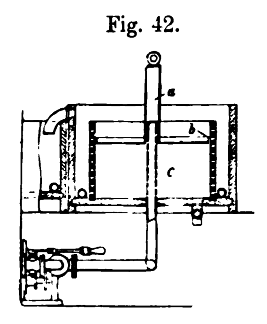
Fig. 41.



Endkanten frei drehbar befestigten Klappen *i-m* die Flotte selbstthätig zwingt, die neben einander angeordneten Materialbehälter in zu einander senkrechten Richtungen zu durchströmen.

Pressdeckel für offene, mit kreisender Flotte arbeitende Bottiche zum Färben von um ein durchlochtes Saug- und Druckrohr geschichteten Textilstoffen. Um nach J. Halbach (D. R. P. Nr. 128 958) auf den Deckel Flüssigkeit aufgiessen zu können und dadurch einen veränderlichen Belastungsdruck herzustellen, ist der Deckel neben der bekannten Haube *a* (Fig. 42), welche das über die Waare ragende Ende des mittleren Rohres *c* abschliesst, an seinem Umfange mit einem erhöhten Rande *b* versehen.

Fig. 42.



Vorrichtung zum Behandeln von Textilfasern mit kreisenden überhitzten Flüssigkeiten. Nach R. Weiss (D. R. P. Nr. 130 651) ist der zwischen den Waarenkessel *a* (Fig. 43) und die Pumpe *d* eingeschaltete hochgelegene Flüssigkeitsvorrathsbehälter *f* mit diesen vermittels eines Rohrsystems *c*, *e*, *h*, *j* mit Flottenlaufwechsler (z. B. Vierweghahn *s*) in solcher Weise verbunden, dass unter Erzielung der im Hauptpatent angegebenen Wirkungen die Flüssigkeit des Vor-

rathsbehälters *f*, welche durch das in sie hineintauchende Saugrohr *c* der Pumpe angesaugt wird, durch die Druckwirkung der Pumpe in dem einen oder anderen Sinne durch den Waarenkessel *a* hindurchgedrückt und aus diesem nach dem Behälter *f* zurückgedrängt werden kann.

Vorrichtung zum Färben, Imprägniren, Bleichen, Beizen und Waschen von Textilstoffen mit kreisender Flotte. Nach P. Schirp (D. R. P. Nr. 130 828) wird das Material in bekannter Weise zwischen dem gelochten Doppelboden *a* (Fig. 44) und dem Pressdeckel *b* eines Materialbehälters *d* der Wirkung der krei-

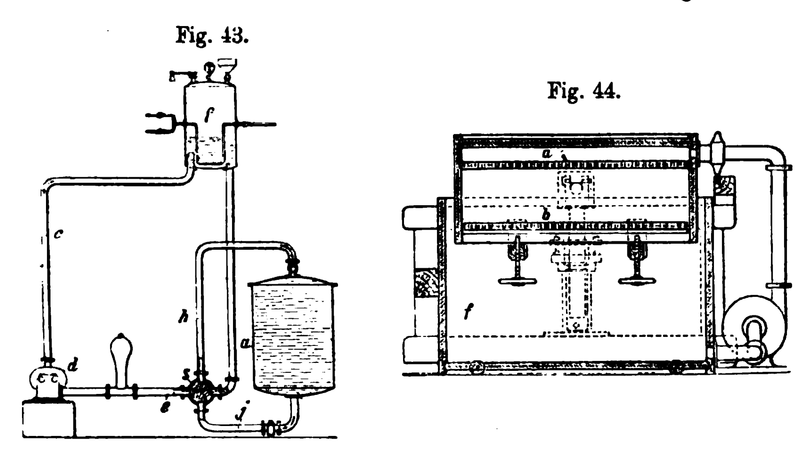


Fig. 43. Fig. 44.

senden Flotte ausgesetzt. Der für gewöhnlich über dem Behälter *f* befindliche Materialbehälter kann gehoben und gesenkt, um eine wagrechte Achse gewendet und zur Seite des Flottenbehälters bewegt werden, um ihn abseits vom Flottenbehälter packen und entleeren, sowie im Betriebszustande mit der Oberseite nach unten gestürzt in den Flottenbehälter einsenken zu können. Letzteren kann man dadurch oben abschliessen und so der Verdampfung und der Abkühlung der Flotte vorbeugen; weiter vermag man hierdurch die Fall- und Förderhöhe der Flotte durch unmittelbaren Rücklauf derselben aus dem Waarenbehälter in die Flottenkufe auf ein Mindestmaass herabzusetzen und ein Eindringen von Luft in das Färbegut zu hindern.

Vorrichtung zum Färben, Imprägniren, Bleichen und Waschen von Textilstoffen mit kreisender Flotte in um eine wagrechte Achse wendbarem Materialbehälter von P. Schirp (D. R. P. Nr. 130 928).

Färbebottich mit centralem, oben und unten offenen Flottenleitungsrohr und in demselben angeordneter Pumpe von O. Gruhne (D. R. P. Nr. 131 705).

Verfahren zur Behandlung von Textil- und anderen Fasermaterialien thierischen Ursprungs von J. Bronn (D. R. P. Nr. 128 115) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern während der Behandlung mit den entsprechenden Lösungen oder Dämpfen einem voll-

ständigen Vacuum, mindestens aber einem solchen, das das Sieden der angewandten Flüssigkeiten bei einer Temperatur von 45° ermöglicht, in geeigneten Apparaten ausgesetzt sind, wodurch diese Faserstoffe den Lösungen oder Dämpfen zugänglicher gemacht und von den siedenden Flotten leichter durchdrungen werden, ohne dabei an ihren werthvollen Eigenschaften einzubüssen.

Färbevorrichtung für die Schaumfärberei. Nach Rösch & Cp. (D. R. P. Nr. 132480) ist der Färbekasten im unteren Theile mit einem Behälter zur Aufnahme der Farbflotte und in der Seitenwand mit einer bis zur Oberkante des genannten Behälters reichenden Thür zum Ein- und Ausführen des Materialbehälters versehen, während der obere Theil des Kastens durch einen Abzugkamin für den beim Aufschäumen der Flotte entstehenden Schwaden abgeschlossen ist.

Färbemaschine für Gewebe mit Umzugshaspel. Nach M. Geissler (D. R. P. Nr. 132002) wird zur Erzielung einer kräftigen Einwirkung der Flotte auf das Gewebe dieses bei seinem Umlauf durch Rollen oder Walzen *b* (Fig. 45) hindurchgeleitet, welche in Folge Parallelverschiebung zu ihren Achsen dem Gewebe eine Schüttelbewegung ertheilen.

Strangwaschmaschine von Th. Eck (D. R. P. Nr. 134324). Der in schraubengangförmigen Windungen durch den Waschbottich *c* (Fig. 46) laufende Strang *a* empfängt seine Führung im letzteren durch

Fig. 45.

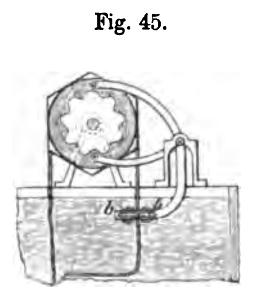
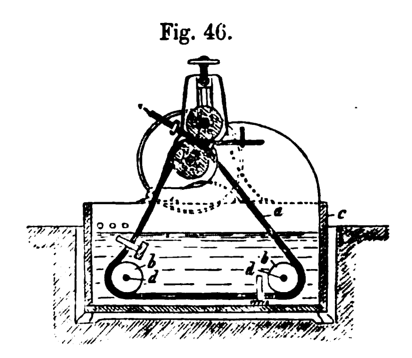


Fig. 46.



ein oder mehrere Rollensysteme, deren jedes aus einer der Zahl der Strangwindungen entsprechenden Zahl von Rollen *b* besteht, die auf gemeinsamer Achse *d* frei drehbar sind.

Vorrichtung zum Bleichen, Färben, Mercerisiren u. dgl. von Geweben. Nach C. L. Jackson (D. R. P. Nr. 127002) läuft in einem geschlossenen Gefässe die Stoffbahn in bekannter Weise zwischen zwei Wickelwalzen hin und her. Um ein Umkrempeln der Geweberänder zu verhüten, liegt auf den beiden Wickelwalzen eine Trommel auf, die sich beim Auf- und Abwickeln selbstthätig einstellt.

Schleudertrommel für Färbereizwecke. Nach J. C. Hamer (D. R. P. Nr. 132001) wird die in das Innere der Trommel

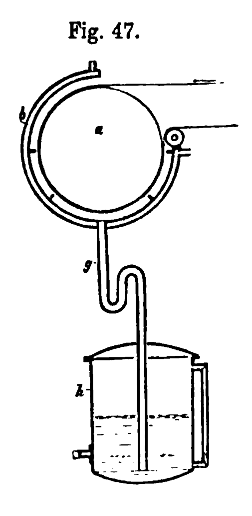
gedrückte Flüssigkeit zunächst durch Schleuderkraft beim Drehen der Trommel durch die in Siebkästen verpackte Waare geführt. Durch an die Stirnwände angeschlossene Schöpfvorrichtungen wird die sich am Boden des Behälters ansammelnde Flüssigkeit wieder angehoben, in das Innere der Trommel gefördert und so den Siebkästen von der Seite abermals zugeführt. — Schleudermaschine für Färberei- und ähnliche Zwecke von J. Skoupil (D. R. P. Nr. 134070).

Verfahren und Vorrichtung zum Färben von Gegenständen mittels zerstäubter Farbstoffe unter Benutzung von Schablonen nach Commoss Process Comp. (D. R. P. Nr. 130562 u. 131610).

Maschine zum Bedrucken von bandförmigen Textilstoffen mit Querstreifen in verschiedenen Farben. Nach O. Lecloux (D. R. P. Nr. 126217) wird zwecks Druckens einer selteneren Farbe an Stelle einer anderen regelmässig auftretenden Farbe der den letzten Farbstreifen auftragende Druckstempel ausgeschaltet und ein diesem folgender weiterer Druckstempel eingeschaltet, welcher in die seltener vorkommende Farbe eintaucht und an Stelle des ausgeschalteten Stempels in Thätigkeit tritt. Zum Zweck des Aus- und Einschaltens der Druckstempel sitzen diese drehbar an ihrem Träger und werden bei der Auf- und Abwärtsbewegung durch im Farbbottich fest angeordnete, sowie von einer Rollenkette o. dgl. eingestellte Anschläge zu einer solchen Drehung veranlasst, dass sie beim Druckvorgang das Arbeitsgut treffen oder nicht.

Apparat zur elektrogalvanischen Behandlung von Geweben behufs Wasserdichtmachens. Nach J. Th. van Gestell (D. R. P. Nr. 126594) wird das Gewebe mit der Lösung eines Metallsalzes getränkt und zwischen zwei endlosen, über Rollen laufenden Riemen oder Bändern aus gut leitendem Metall hindurchgeführt, welche als Elektroden dienen, wobei sich innerhalb der Faser das die Verdichtung hervorrufende Metalloxyd abscheidet.

Fig. 47.



Vorrichtung zum Trocknen von mit Kautschuk oder ähnlichen Lösungen bestrichenen Waaren unter gleichzeitiger Wiedergewinnung des Lösungsmittels. Nach J. Frankenburg (D. R. P. Nr. 134303) ist eine als Verdampf- bez. Trocknungskörper wirkende drehbare Heiztrommel *a* (Fig. 47) zum grössten Theile von einem concentrisch angeordneten Kühlmantel *b* umgeben. Aus diesem gelangt das sich niederschlagende Lösungsmittel durch ein mit hydraulischem Verschluss versehenes Abflussrohr *g* in ein Sammelgefäss *h*.

Vorrichtung zur Mercerisation von Baumwollfäden unter Erhaltung der Elasticität. A. Römer und E. Hölken

(D. R. P. Nr. 127161) gehen von folgendem leitenden Gedanken aus: Während der Behandlung mit Lauge, Säuren und ähnlich wirkenden Mitteln schrumpft das Garn in Folge der chemisch-physikalischen Einwirkung auf die Faser ein. Die Form und die Lage der Zellen wird eine andere. Sie verschieben und verkürzen sich, was eine innere Spannung der Gesammtheit der Zellen, also der Fasern und damit auch des gesponnenen Fadens zur Folge hat. Wenn man nun während dieses Vorganges, welcher sich in mehr oder weniger beschleunigtem Maasse abspielt, der inneren Faserspannung folgend, diese als Zugkraft wirken lässt und die dabei entwickelte Kraftäusserung gleichsam ansammelt, dadurch, dass man z. B. in einen Garnstrang eine mit Gewicht belastete Rolle einhängt oder besser noch diesen einen Federzug überwinden lässt, welcher entsprechend der inneren Kraftäusserung des Garnes Widerstand leistet, sodann bei Nachlassen dieser zusammenziehenden inneren Kraft den von ihr überwundenen Widerstand für sich allein oder unter mässiger Verstärkung als Gegenkraft auftreten lässt, so wird die vorhergegangene Schrumpfung wieder aufgehoben. Es erfolgt Streckung entsprechend dem Kraftaufwand, wie er beim Zusammenziehen aufgeboten worden war, und nur in dem Grade und mit nicht stärkerer Streckkraft, als es der durch die Behandlung der Fäden sich ergebenden Fähigkeit, sich wieder zu verlängern, entspricht. Hierbei kann kein Zerren und Zerreissen der Faser und des Fadens stattfinden, und die Zurücklagerung und Wiedereinrichtung der Zellen und Fasern geht genau in der Art und Weise vor sich, wie sie aus ihrer Lage sich gegen einander verschoben hatten, während beim Strecken durch äussere, mechanische Kraftaufbietung diese Wiedereinrichtung der Zellen- und Faserlage gar nicht möglich ist und deshalb dabei so häufig ein Zerreissen der Faser oder mindestens ein erheblicher Verlust an Elasticität stattfindet. — Man lässt demnach die im Garn auftretenden inneren Kräfte, welche das Zusammenziehen oder Schrumpfen zur Folge haben, auf ein geeignetes Organ einwirken, welches die Kräfte aufspeichert, um sie nachher nach dem Zuruhekommen der Kräfte und nachdem dem Faden bei dem fortgesetzten Mercerisirprocess die Fähigkeit, sich wieder zu verlängern, ertheilt ist, wieder auszugeben und sie für sich allein oder mit mässiger Verstärkung durch eine äussere Kraft dazu verwendbar zu machen, die Wiederstreckung des Garnes zu vollziehen. — Bei diesem Verfahren können keine Kräfte auftreten, welche zerreissend oder zerrend auf die Faser einwirken. Dagegen hat dasselbe den grossen technischen Vortheil, dass einerseits nur eine freie, von aussen her ungezwungene Kraftäusserung stattfindet, welche sich genau dem Verlauf und den Einwirkungen des Mercerisirprocesses anpasst, und dass andererseits eine ebenso ungezwungene Rückversetzung in den ursprünglichen Zustand oder je nach Bedarf etwas darüber hinaus stattfindet. Hierdurch ist die Möglichkeit gegeben, dass die Faser auch den höchsten Grad der Geschmeidigkeit und Elasticität wieder erhält bez. beibehält. — Um den praktischen, zahlenmässigen Beweis für den Werth dieses neuen Verfahrens zu

erbringen, sind nachstehend Versuchsresultate wiedergegeben, welche mit Garn Nr. 40 Double, Marke VS, 7 Leas Maco 12 1/2 turns, etwa 34 bis 35 mm Stapellänge, erzielt worden sind, und zwar für:

a) Rohgarn		b) Garn, mercerisirt auf gewöhnliche Art		c) Garn, mercerisirt nach dem neuen Verfahren	
I.	II.	I.	II.	I.	II.
500	31	520	24	620	32
500	31	505	22	550	28
500	29	505	24	630	29
400	26	590	27	590	31
425	28	600	28	620	31
440	30	575	29	550	30
400	23	520	26	520	28
390	24	560	27	650	34
470	28	520	25	525	28
445	29	550	25	575	31

Diese Versuche ergeben als Durchschnittswerthe:

a)		b)		c)	
I.	II.	I.	II.	I.	II.
447	27,9	544,5	25,7	583	30,2

und als Schlussresultate:

447	55,8	544,5	51,4	583	60,4

Hierbei ist unter I. die Festigkeit des Baumwollfadens von 50 cm Länge, ausgedrückt in Gramm, aufgeführt, während II. die Dehnbarkeit desselben Fadens, in Millimetern auf 50 cm und im Schlussresultat auf 1 m Fadenlänge umgerechnet, bedeutet. — Daraus ergibt sich, dass die Festigkeit nach dem gewöhnlichen Mercerisirverfahren um 21,8 Proc., nach dem neuen Verfahren aber um 30,4 Proc. zugenommen hat. Die Dehnbarkeit ist gegenüber dem Rohgarn beim gewöhnlichen Verfahren um 4,4 mm geringer, beim neuen Verfahren um 4,6 mm grösser. — Dieser Gewinn ist von bedeutendem Werth, und er wird nach dem neuen Verfahren kostenlos erzielt, während bis jetzt der gleiche Grad von Elasticität durch Benutzung theurerer Garnsorten erkauft werden musste. — Als ein Beispiel einer Vorrichtung zur Ausführung unseres Verfahrens geben wir die auf der Zeichnung dargestellte Maschine. Es ist: Fig. 48 (S. 482) eine Seitenansicht derselben, Fig. 49 eine Ansicht rechtwinkelig zu Fig. 48 und Fig. 50 eine Oberansicht. In den beiden Maschinengestellen *1* und *2* ist die Hauptachse *3* drehbar, aber gegen Achsenverschiebung gesichert gelagert. Sie erhält ihren Antrieb vermittels des festen und losen Riemenscheibenpaares *4*, *5* und trägt an ihren aus den Gestellen *1*, *2* frei heraustretenden Enden fest aufgekeilt je eine Garnwalze *6*. Die zugehörigen oberen Garnwalzen *7* sitzen auf dem ebenfalls frei aus den Maschinengestellen heraustretenden Enden einer Achse *8*, welche in Schlittenstücken *10*, welche in entsprechenden Culissen *9* der Gestelle senkrecht verschiebbar sind, drehbar ruht, so dass die oberen Walzen *7* den unteren *6* sich nähern oder von ihnen entfernen und somit den

Schrumpfungen und Dehnungen der um die beiden Walzen gelegten Garnstränge folgen können. Das Gewicht der Achse *8* mit den Garnwalzen *7* ist ausbalancirt durch Gewichte *11* an Ketten *12*, welche letztere über Rollen *13* auf der Welle *14* geführt und auf geeignete Weise an der Achse *8* selbst oder an den Schlittenstücken *10* mit ihrem einen Ende befestigt sind. — Die Bewegung der oberen Walzen *7* nimmt eine weitere Kette *15* auf, welche mit ihrem einen Ende ebenfalls in geeigneter Weise an der Achse *8* befestigt ist, mit dem anderen dagegen auf einer unrunden Scheibe *16* auf der Achse *17*, so dass sie bei einer Bewegung der oberen Walzen sich auf dieser Scheibe *16* aufwickelt bez. von derselben abwickelt und zugleich die Achse *17* in Drehung versetzt. Auf dieser Achse sitzt zugleich eine cylindrische Rolle *18*, um welche eine durch Gewicht *19* belastete Kette *20* gelegt ist, so dass dieses Gewicht *19* durch eine Schrumpfung und Dehnung des Garnes gehoben oder gesenkt wird. Die unrunde Scheibe *16* erhält eine solche Gestalt, dass der Lastarm der Rolle wechselt, entsprechend der Zu- und Abnahme der durch das Schrumpfen des Garnes geäusserten Kraftwirkung. Die richtige Gestaltung der Rollen *16* und *18* und die Grösse des Gewichtes *19* ist dabei durch Versuche, den Garnsorten entsprechend, festzustellen. — Selbstverständlich

Fig. 48.

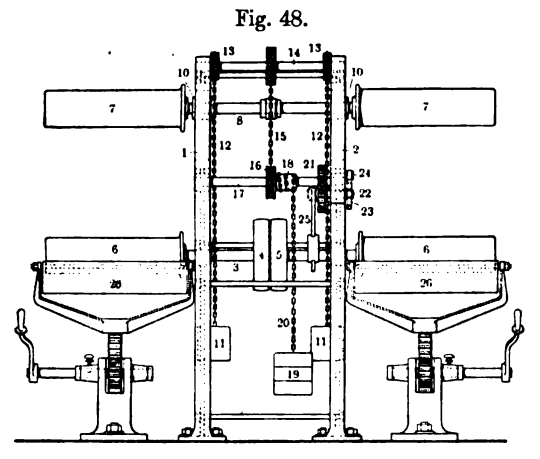


Fig. 49.

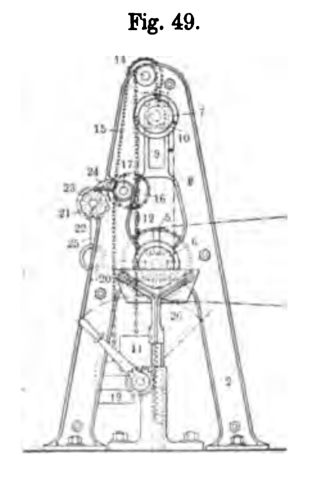
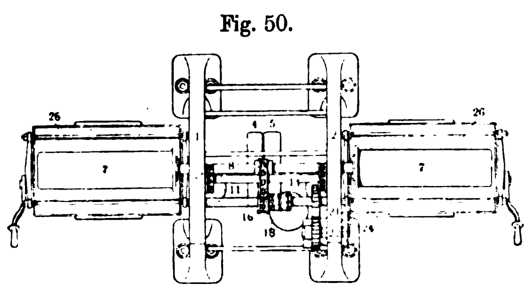


Fig. 50.



könnte mit demselben Erfolg auch die Scheibe *16* cylindrisch und die Rolle *18* unrund ausgeführt werden. Um die Wirkung des Gewichtes *19* aufheben und zugleich um die obere Walze der unteren zum Auflegen der Garnstränge nähern zu können, ist noch folgende Vorkehrung getroffen: Mittels eines Stirnräderpaares *21* wird eine Bewegung der Achse *17* zugleich auf eine weitere, parallel zu ihr liegende *22* übertragen (s. Fig. 50). Diese trägt an ihrem einen Ende ein Schaltrad *23* (s. Fig. 48 u. 49), in welches ein am Maschinengestell *2* drehbar gehaltener Schaltkegel *24* eingelegt werden kann, derart, dass in diesem Falle eine Kraftäusserung des Gewichtes *19* und damit ein Heben der oberen Walzen durch dieses Schaltwerk unmöglich gemacht ist, während es ein Heben des Gewichtes und ein Senken der Walzen zulässt, was durch Drehung der Achse *22* mittels eines Hebels *25* bewirkt werden kann. — Die Flottenbehälter *26* können je nach Bedarf der unteren Garnwalze genähert oder davon entfernt werden. Im gezeichneten Beispiel wird dies durch ein Zahnstangengetriebe bewirkt.

Der Continu-Breit-Bleich-Apparat von E. Welter (Z. Farben. 1902, 142) besteht aus drei mit einander in Verbindung stehenden Kammern, von denen die mittelste die Dampfkammer bildet, welche mit ihren beiden Stirnwänden so in die beiden Endkammern hineinragt, dass diese Endkammern je in zwei Abtheilungen getheilt werden, in denen die Gewebebahn in der ersten Kammer die lösende Flüssigkeit (Natronlauge) in ab- und aufsteigender Richtung durchzieht, dann in der mittleren Dampfkammer in Hängebahnen hindurchgeführt wird, um schliesslich in der dritten Kammer die Waschflüssigkeit (Wasser) in ab- und aufsteigender Richtung zu durchziehen. Hierbei bilden die Flüssigkeiten in der ersten und letzten Kammer die hydraulischen Abschlüsse für die unter Dampfdruck stehende Mittelkammer. Durch diese Anordnung wird erreicht, dass ein verhältnissmässig hoher Dampfdruck in der Mittelkammer zum Kochen der diese Kammern in Hängefalten durchziehenden Gewebebahnen zur Anwendung kommen kann, weil die Flüssigkeitssäulen in den Endkammern stets den hydraulischen Abschluss an beiden Enden der Mittelkammer aufrecht erhalten werden. Die Einrichtung bietet hierbei die Gelegenheit, die Bahnen nach dem Verlassen der Flüssigkeitskammern Quetschwalzen passiren zu lassen, von denen die ausgequetschte Flüssigkeit immer wieder in die betreffenden Kammern zurückläuft. — Fig. 51 (S. 484) zeigt den neuen Breitbleichapparat im senkrechten Längendurchschnitt. In dem Behälter *A* sind durch dessen Aussenwände und die Innenwände *B* und *C* zwei Kammern *D* und *E* gebildet, die durch die von oben eintauchenden Stirnwände *F* und *G* der mittleren Dampfkammer *H* je in zwei Abtheilungen dd_1 und ee_1 getheilt sind. Die Kammer *D* ist mit lösender Flüssigkeit (Natronlauge), die andere *E* mit Waschflüssigkeit (Wasser) genügend angefüllt. Die in den Kammern *D* und *E* von oben eintauchenden Kopfwände *F* und *G* der mittleren Kammer *H* reichen nicht ganz bis zum Boden der beiden Kammern *D* und *E*, sondern endigen in entsprechender

Höhe, jedoch tief unter dem Flüssigkeitsstande in letzteren. Unterhalb der Kopfwände *F* und *G* sind Leitwalzen *I* und *K* zur Führung des zu behandelnden Gewebes angeordnet. Das Gewebe *w* wird zunächst in der Kammer *D* durch die in derselben befindliche lösende Flüssigkeit

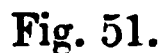
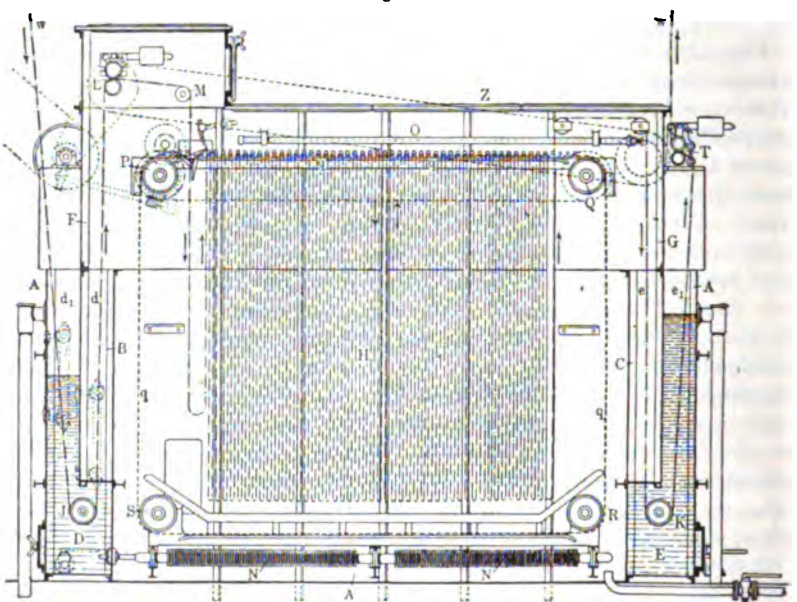


Fig. 51.



hindurch nach unten, dann über die Leitwalze *I* hinweg wieder nach oben zwischen Quetschwalzen *L* hindurch und von Zugwalzen *M* nach der Mittelkammer *H* geleitet, welche durch am Boden angebrachte Rippenrohre *N* geheizt und durch unterhalb der Decke *Z* angeordnete durchlochte Röhren *O* mit Dampf gespeist wird. Die Decke *Z* ist zur Verhütung des Auftropfens von Condensationswasser auf die Waare aus Platten gebildet, welche mit Dampf heizbar sind. Der hierbei in der Kammer *H* entstehende Dampfdruck drückt auf die in den Kammern *D* und *E* zwischen den Wänden *B* und *F* bez. *C* und *G* stehende Flüssigkeitsschicht, wobei ein dichter Abschluss der Dampfkammer *H* nach aussen hergestellt wird. Die in *H* enthaltene Luft wird durch den Dampf nach unten getrieben und gelangt durch ein regulirbares Ventil ins Freie. Diese unter Dampfdruck stehende Kammer *H* durchläuft das zu behandelnde Gewebe unter Vermittelung zweier über Rollen *PQRS* geführter endloser Transportketten *q*, welche Aufhängestäbe tragen, in Hängefalten, um schliesslich in der Kammer *E* durch die in derselben befindliche Waschflüssigkeit hindurch nach unten, dann über die Leitwalze *K* hinweg wieder nach oben und endlich zwischen Quetschwalze *T*

hindurch aus der Vorrichtung weggeführt zu werden. Von den Quetschwalzen *L* und *T* läuft die ausgedrückte Flüssigkeit stets wieder in die Kammern *D* und *E* zurück. (Das Verfahren wird gelobt, da es die Bleichung in $^1/_2$ Stunde erreicht, gegen 6 Stunden nach dem alten Verfahren.)

Bleicherei. Zum Bleichen von Leinengarn wird nach A. Schott (D. R. P. Nr. 124 677) das ausgekochte Garn in Kufen mit Wasserverschluss und Lattenboden eingesetzt und mit schwefliger Säure in wässeriger Lösung in der Weise gleichmässig durchtränkt, dass dieselbe von unten durch den Lattenboden zugeführt wird, so dass das Garn aufgeschwemmt und dadurch gelockert wird. Darauf wird das so gebleichte Garn nach dem Abwässern mit einem Chlorbad durch ein Reactionsrad gleichmässig berieselt. Auf diese Weise gelingt es, das Garn fleckenlos gleichmässig zu bleichen.

Bleichverfahren von G. Schultz (D. R. P. Nr. 127 152). Durch den breiförmig in einem Behälter schwimmenden Stoff werden hinter einander das Bleichmittel und das Waschwasser in der Weise durchgeschickt, dass bei gleichbleibendem Flüssigkeitsspiegel die verschiedenen Flüssigkeiten hinter einander folgend sich gegenseitig verdrängen und unter Wegführung der jeweilig durch die Bleichwirkung entstehenden Laugen den Stoff immer neuen Flüssigkeitsmengen aussetzen. Die abfliessenden Laugen, soweit sie noch Bleichmittel enthalten, können in gleicher Weise in einem anderen Behälter zum Vorbleichen benutzt werden.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 131 255) wird das Verfahren dahin umgeändert, dass das Voreilen der Bleich- und Waschflüssigkeit an den Wänden des Bleichgefässes dadurch verhindert wird, dass rauhe Wände oder solche mit Fugen zur Verwendung kommen. Hierdurch soll ein gleichmässiges Senken der Bleich- und Waschflüssigkeit gewährleistet werden.

Verwendung ganz oder theilweise erschöpfter Bleichflüssigkeit zum Bleichen von Faserstoffen, insbesondere Cellulose. Nach A. Ahlin (D. R. P. Nr. 126 265) wird die ganz oder theilweise erschöpfte Bleichflüssigkeit innig mit Luft gemischt und mit vorgebleichtem Stoffe vermengt.

Zum Bleichen von Pflanzenfasern ist nach A. Gagedois (D. R. P. Nr. 130 437) Natriumsuperoxyd deshalb ungeeignet gewesen, weil durch die unter Erwärmung des Bleichbades erfolgende rasche Entwickelung von Sauerstoff im Entstehungszustande die Pflanzenfasern angegriffen und, wenigstens theilweise, in oxydirte Cellulose übergeführt werden. Dieser Uebelstand soll dadurch vermieden werden, dass das Bleichbad einen Zusatz solcher Stoffe erhält, welche als Schutzhülle die Fasern vor einem zu raschen und kräftigen Angriff des Sauerstoffes bewahren und seine Entwickelung hemmen oder verlangsamen. Zu diesem Zwecke können dem Bleichbade eine Seifenlösung, welcher ein Alkali-

carbonat oder -silicat zugesetzt ist, oder auch stärkemehlhaltige oder gelatineartige Stoffe zugesetzt werden. Ein geeignetes Bleichbad wird beispielsweise dadurch erhalten, dass auf 100 Th. des Bleichgutes in einer zum Einweichen ausreichenden Menge reinen Wassers folgende Stoffe aufgelöst werden: 1. $^1/_2$ bis 3 Proc. Kalium- oder Natriumsuperoxyd, 2. $^1/_2$ bis 4 Proc. gewöhnliche weisse Seife, 3. 2 bis 8 Proc. Kalium- oder Natriumcarbonat oder Kalium- oder Natriumsilicat oder Magnesium- oder Thonerdesalze. — Die unter 2. und 3. genannten Stoffe können ganz oder theilweise durch Stärke, Gummi oder Harze ersetzt werden, welche in einer alkalischen Lösung in der Wärme löslich sind. — Die zu bleichenden Stoffe werden der Einwirkung des Bleichbades 4 bis 6 Stunden lang in einem geschlossenen Kessel oder einem offenen Behälter ausgesetzt, wobei das Bleichbad auf einem Wärmegrade von 50 bis 100°, je nach der Art der zu behandelnden Faserstoffe und der Zusammensetzung des Bleichbades, gehalten wird. Nach beendetem Bleichen wird das Bleichgut in üblicher Weise weiter behandelt.

Elektrische Bleiche. E. A. Springer (Färbz. 1902, 198) bespricht die Herstellung von Bleichlaugen durch Elektricität [1]. Der Gewichtsverlust ist bei dieser Bleiche eben so gross, als beim alten Verfahren (vgl. S. 483). Thatsächlich wird der. Hauptverlust beim Bleichen der Baumwolle nicht durch den eigentlichen Bleichprocess, d. h. die Behandlung mit Chlor und Säure, hervorgerufen, sondern durch das Abkochen oder Bäuchen der Waare. Bei 50 Wägungen (lose Baumwolle, Bänder, Grobflyerspulen, Cops, Garne, Kreuzspulen) fielen auf den Kochprocess allein 7,1 bis 7,95 Proc., während der eigentlichen Bleiche nur der geringe Bruchtheil von 0,2 bis 0,3 Proc. verblieb. Die Gewichtsabnahme bleibt also bei elektrischer Chlorbleiche ganz dieselbe, vorausgesetzt, dass in gleicher Weise gebäucht wird. — Die Kosten, welche die Unterschiede des Verfahrens mit sich bringen, sind: Für 500 k Waare genügen 2 cbm Chlorkalklauge; zur Herstellung der für obige Materialien genügend starken Chlorkalklösung von $1^1/_2$ bis $1^3/_4$° Bé. verbraucht man einschliesslich des procentuell verrechneten Ansatzbades:

42 k Chlorkalk, 32proc., 15,75 Mk. für 100 k	6,45 Mk.
Schwefelsäure (2 cbm Flotte) = 10 *l* à 5,2 Pfg.	0,52 „
	6,97 Mk.

Bei elektrischer Bleiche sind ebenfalls für 500 k Waare 2 cbm Bleichlauge erforderlich, und zwar in Stärke von 2,5 bis 2,7 g bleichendem Chlor im Liter. Diese werden erzeugt mit etwa 21 hl Kochsalzlösung von $6^1/_4$ bis $6^1/_2$° Bé. und zwar in 8 bis 9 Stunden, rund gerechnet in einem Arbeitstag. 21 hl Kochsalzlösung obiger Concentration brauchen 135 k Kochsalz.

---

1) Vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, 15. Aufl., 2. Bd., S. 144 (Leipzig, O. Wigand).

Preis für dasselbe 2,20 Mk. einschl. Fracht und Sack	2,97 Mk.
Kraftverbrauch: 110 Volt, 50 Ampère = 7,61 Pf. 1 Pf. bei 150 Mk. Kohlenpreis für 10 t, und guter Kessel- und Maschinenanlage = 100 Mk. für Jahr, oder bei 300 Arbeitstagen 33,3 Pfg. für den Tag	2,53 „
Apparat Haas & Stahl 2500 Mk. Amortisation 10 Proc.: 250 Mk. oder für den Tag	0,83 „
Laufende Unkosten des Apparates 5 Proc.: 125 Mk. oder für den Tag	0,42 „
	6,75 Mk.
Schwefelsäure (2 cbm Flotte) 2 *l* à 5,2 Pfg.	0,10 „
	6,85 Mk.

Die Baarauslagen sind also bei beiden Bleichverfahren annähernd die gleichen. Dazu kommen allerdings noch einige Ersparnisse an Arbeitslohn bei der elektrischen Bleiche, denn das Chloren, Waschen und Säuern nimmt doch kürzere Zeit in Anspruch, wie bei der Chlorbleiche.

Elektrolytische Darstellung von Bleichlaugen. Ueber die Ergebnisse mit Apparaten der Elektricits-Actiengesellschaft vorm. Schuckert & Cp. werden (Z. Elektr. 1902, 422) folgende Angaben gemacht: Die Firma fabricirt Apparate zur Erzeugung von Hypochlorit- und Chloratlösungen in Ausführungen: 1. für grössere Stromstärken mit 500 bis 1000 Amp. Betriebsstrom und 2. zum Anschluss an Lichtleitungen für 50, 75, 100, 125 und 150 Amp. Betriebsstrom. Die ersteren, für grössere Stromstärken, dienen zum Bleichen von Cellulose u. s. w., während die unter 2 genannten Apparate für kleinere Stromstärken hauptsächlich in der Textilindustrie Verwendung finden. In diesen Apparaten werden aus 10proc. Salzlösung Chlorconcentrationen von 20 bis 25 g activen Chlors im Liter ohne Chromatzusatz mit nicht platinirten Platinanoden und bei ganz klarer Lösung erzeugt. Die durchschnittlichen Leistungen der unter 2 genannten kleineren Apparate sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

Mittlere Leistung in 10 Stunden bei einer Spannung von 110 Volt.

Bei einer mittleren Stromstärke in Amp.		50	75	100	125	150
Bleichlösung	*l*	340	500	700	850	1100
Mit einem Gehalt an activem Chlor	k	7,2	10,6	14,4	17,6	21,6
Salzverbrauch für 1 k actives Chlor	k	5	5	5	5	5

Hohe Chlorconcentrationen erweisen sich im Allgemeinen bei grossem Salzverbrauch und billiger Betriebskraft (Wasserkraft) vortheilhaft, da deren Herstellung verhältnissmässig höheren Energieverbrauch bedingt. So benöthigen beispielsweise:

1 k Chlor bei 10 bis 12 g Chlor im Liter 6 K.-W.-Std.,
1 „ „ „ 16 „ „ „ „ 6 bis 7 „
1 „ „ „ 20 „ „ „ „ 7 „ 8 „

Bei 6,5 Volt Spannung ist also eine Stromausbeute von 60 bis 80 Proc. vorhanden, und man gelangt innerhalb dieser Grenzen bezüglich des Energieaufwandes mit einem Salzverbrauch von 5 k auf 1 k actives Chlor und mit 10proc. Salzlösungen zu Chlorconcentrationen von 2 Proc.

Der Vortheil der so erreichbaren hohen Chlorconcentrationen liegt in der Cellulose-Industrie wesentlich darin, dass höher concentrirte Bleichlösungen schnellere Bleicharbeit ermöglichen, wodurch sich nicht unwesentliche Vortheile ergeben. — Eine Versuchsreihe über die in den Schuckert'schen Apparaten bei Verwendung von 20proc. Salzlösung erzeugten Chlorconcentrationen lassen erkennen, welche Concentrationen sich mit den in der Technik verwandten Apparaten herstellen lassen (der Kraftverbrauch wird gegenüber Laboratoriumsversuchen immer höher bleiben).

Bei 20proc. Kochsalzlösung:

Zeit	Proc. Stromausbeute auf actives Chlor bezogen	Gramm actives Chlor im Liter
40'	77	16,4
60'	70,5	23,6
80'	68,5	30,2
100'	62,1	34,4
120'	54	35,6
140'	52	40,2
160'	46,6	40,8
180'	45,3	44,6
200'	41.6	45,6

Die Badspannung betrug 6,5 Volt.

Mercerisiren. Erzeugung von haltbarem Appret auf vegetabilischen Faserstoffen mittels gelatinirend wirkender Mittel und Mercerisiren unter Spannung nach Thomas & Prevost (D. R. P. Nr. 129 883). Während Schwefelsäure von 49 bis 51° Bé. besonders in der Kälte auf vegetabilische Faserstoffe lediglich mercerisirend wirkt, werden sie bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure bekanntlich steif. Dies Verfahren ist zur praktischen Herstellung von Baumwolle mit Appret nicht verwerthbar. Man muss äusserst schnell operiren, um eine weitgehende Zerstörung der Baumwolle zu vermeiden. Bei der langsamen Netzung der Baumwolle durch dicke Säure sind ferner die äusseren Baumwollschichten bereits völlig erweicht und backen zusammen, bevor die inneren Schichten merklich verändert sind. Auch tritt die Steifung der Baumwolle erst auf, wenn auch schon der zerstörende Einfluss der starken Säure beginnt; eine Steifung der Baumwolle ohne gleichzeitige Zerstörung derselben ist also nicht erzielbar. Schliesslich wird die Baumwolle durch die Behandlung völlig stumpf und schrumpft ein. — Versucht man den letzteren Fehler dadurch zu vermeiden, dass man die Baumwolle während der Behandlung mit der starken Schwefelsäure gespannt hält, so gelangt die Säure überhaupt nicht zu den inneren Schichten der Baumwolle, da die stark aufquellende äussere Schicht der Säure den Weg versperrt; man erhält daher Baumwolle, welche aussen bereits völlig zusammengebacken, innen dagegen kaum verändert ist. Versucht man andererseits, die Baumwolle erst nach dem Benetzen mit der Säure wieder auszustrecken, so schreitet in der hierzu erforderlichen Zeit die Zerstörung der Baum-

wolle stark vorwärts; ausserdem kleben die stark erweichten, gelatinösen Fäden (auch bei Anwendung von etwas verdünnteren Säuren) beim Strecken fest aufeinander und lassen sich daher nicht oder nur unvollkommen abhaspeln, die auf den Streckarmen ruhenden Fadentheile werden sogar völlig breitgequetscht. Auch bleibt die Baumwolle stumpf, glanzlos und brüchig. — Vorliegendes Verfahren beruht nun auf der Beobachtung, dass man einen Appret, verbunden mit grösserer Festigkeit, ohne die vorher angeführten Mängel erzielen kann, wenn man die durch Behandlung mit Schwefelsäure oberflächlich in einen gelatinösen Zustand übergeführten vegetabilischen Fasern nach Entfernung der concentrirten Säure (also nach Beseitigung des empfindlichen Zustandes der Baumwolle) in üblicher Weise unter Anwendung von Spannung mercerisirt. Durch diese Nachbehandlung wird eine überraschende Steigerung des Apprets hervorgerufen. Man hat es daher in der Hand, eine etwas verdünntere Schwefelsäure anzuwenden, welche für sich noch keinen ausreichenden Appret erzeugt, in Folge dessen aber auch nicht ungleichmässig auf die äusseren und inneren Baumwollschichten und zerstörend auf die Fasern wirkt, und kann sodann den Appret durch das nachfolgende Mercerisiren und Strecken hervorrufen. Der Appret lässt sich mit der Concentration regeln. Man kann mit Leichtigkeit Baumwolle von der Steifheit der Leinenfaser, der Rosshaare oder der Schweinsborsten erzielen. — An Stelle von Schwefelsäure lassen sich alle gelatinirend auf die Cellulose einwirkenden Mittel verwenden, insbesondere alle Celluloselösungsmittel und Mercerisirmittel mit gelatinirender oder lösender Nebenwirkung, z. B. Kupferoxydammoniak (Schweizer's Reagens) oder concentrirte Alkalilauge mit Kupfersalz und Ammoniak, concentrirte Alkalilauge mit Schwefelkohlenstoff, heisse concentrirte Chlorzinklösung, Salpetersäure bei langer Behandlung, besonders in der Kälte, und stark abgekühlte concentrirte Salzsäure. — Der Appret ist um so stärker, je weiter man die Baumwolle vor Anwendung der Spannung einschrumpfen lässt; die Steifheit kann unter Umständen (bei Anwendung concentrirter Lösungen und langer Behandlungsdauer) so stark werden, dass ein Ausstrecken bis zur ursprünglichen Dimension nicht mehr möglich ist. In diesem Falle empfiehlt es sich, das Einschrumpfen der Baumwolle mehr oder weniger durch Gespannthalten zu beschränken. Vorheriges energisches Bleichen der Baumwolle erhöht den Appret. — Zur praktischen Ausführung des Verfahrens wird beispielsweise die zweckmässig vorher stark gebleichte Baumwolle etwa 10 Minuten lang mit Schwefelsäure von 49,9° Bé. behandelt, ausgewaschen, mit Natronlauge von etwa 30° Bé. lose behandelt, ausgewaschen, mit Natronlauge von etwa 30° Bé. lose behandelt, auf die ursprüngliche Länge gestreckt, ausgewaschen, abgesäuert und nochmals gewaschen. Wendet man stärkere Säure an oder will man schwächeren Appret erzielen, so kann man auch das weitere Einschrumpfen der Baumwolle in der Lauge durch Gespannthalten verhindern und dann nur so weit ausstrecken, wie dieselbe bei der Vorbehandlung mit Säuren eingeschrumpft ist.

Vorrichtung zum einseitigen Mercerisiren in der Kälte. Nach E. Schäffler (D. R. P. Nr. 131 134) wird baumwollene oder halbwollene Stückwaare zwischen zwei Walzen, einer Metallwalze und einer Gummiwalze, hindurchgeführt, von denen die untere, die Metallwalze, in einen mit stark unter dem Nullpunkt abgekühlter Mercerisirlauge gefüllten Trog eintaucht und auf die eine Seite des Gewebes Mercerisirflüssigkeit in dünner Schicht aufträgt. Die Abkühlung der Lauge erfolgt durch ein in dem Troge liegendes System von Röhren, durch welches ein vorher comprimirtes Gas (schweflige Säure oder Ammoniak) geleitet wird.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 131 228) wird die Metallwalze hohl und mit hohlen Zapfen ausgeführt, um durch den Hohlraum das kühlende Gas oder eine Kühlflüssigkeit hindurchzuführen. Auch die obere Walze kann derartig gekühlt werden.

Verfahren zur Erzielung von haltbarem Seidenglanz auf Pflanzenfasern. Nach J. Schneider (D. R. P. Nr. 134 449) wird die Faser, auch in Form von Garn oder Gewebe, welche mit Kali- oder Natronlauge mercerisirt werden soll, mit einem Benetzungs- oder Fettlösungsmittel wie Methyl- oder Aethylalkohol, Benzol oder seinen Homologen, Anilinöl, Petroleum oder Terpentinöl behandelt und hierdurch sofort durchnetzt, auch an den mit Oel- oder Fettflecken von der Fabrikation her versehenen Stellen. Diese Mittel erleichtern das Eindringen der Alkalilauge in die Faser, die Gewebe färben sich späterhin auch gleichmässiger aus.

Verfahren zur Herstellung mercerisirter Baumwollgespinnste unter Zerreissen. Nach O. Reichenbach (D. R. P. Nr. 129 843) wird das Baumwollgarn der Mercerisirung bei einer zur Ueberschreitung der Festigkeitsgrenze führenden Spannung unterworfen, wobei es unter Erzielung des höchsten Grades des Seidenglanzes zerreisst. Dann wird es vollends zerrissen oder zerschnitten, auf dem Reisswolf wieder in lose Baumwolle umgewandelt und von Neuem versponnen. Man kann so auch auf einfachen (nicht doublirten) Gespinnsten hohen Glanz erzielen.

Verfahren zur Erzeugung von Appretur auf Baumwolle von J. P. Bemberg (D. R. P. Nr. 133 456) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Baumwolle bis zur oberflächlichen Veränderung der Fasern mit Chlorkalk oder anderen oxydirend wirkenden Bleichmitteln behandelt und unter Anwendung von Spannung mercerisirt wird zum Zwecke, ein hartes, steifes und festes, der Leinenfaser ähnliches Product zu erzielen, besonders bei Anwendung der Spannung nach dem Mercerisiren und nicht zu fest gedrehtem Garn. — Zur Ausführung des Verfahrens wird 1. die gut abgekochte Baumwolle so lange mit zweigradiger Chlorkalk- oder Chlornatronlösung bei 40° behandelt, bis sie völlig hell geworden ist, dann lose ausgerungen und 1 Stunde der Luft ausgesetzt. Der Sauerstoff der Luft wirkt hierbei, in Gegenwart des Hypochlorits, sehr energisch auf die Cellulose ein. Nach mehrmaliger Wiederholung

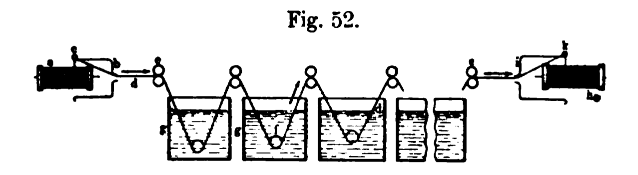
des Verfahrens wird die Baumwolle gut gewaschen. — 2. Die gut abgekochte Baumwolle wird mit zweigradiger Chlorkalklösung bei 30° etwa $1^1/_4$ Stunden behandelt und dann, nach gutem Auswaschen, mit Dampf, Wasser oder einer starken Soda- oder Seifenlösung gekocht. — 3. Die genässte Baumwolle wird mit einer starken Lösung von Kaliumpermanganat behandelt, bis sie eine Tabakfarbe angenommen hat, und hierauf gut ausgerungen. Sodann wird angesäuertes Natriumbisulfit bei 40 bis 50° bis zur Entfärbung darauf einwirken gelassen. Das Gesammtverfahren wird mehrmals wiederholt. Schliesslich wird die gebleichte Baumwolle mit starker Seifenlösung gekocht. — 4. Die genässte Baumwolle wird mit sehr starkem Wasserstoffsuperoxyd und Wasserglas behandelt und hierauf mit concentrirter Seifenlösung gekocht. — 5. Die Baumwolle wird mit Natronlauge von 32° Bé. bei 95° $^1/_2$ Stunde lang behandelt und hierauf mit starker Seifenlösung gekocht. — Die nach 1 bis 5 vorbehandelte Baumwolle wird nun ohne Spannung mit Natronlauge von 27 bis 30° Bé. mercerisirt, dann auf die ursprüngliche Länge gestreckt, im gestreckten Zustande gesäuert und ausgewaschen. Oder man mercerisirt unter Spannung nach den üblichen Verfahren.

Das Verfahren zum Mercerisiren vegetabilischer Faserstoffe unter Spannung von M. Schütze (D. R. P. Nr. 128475) gestattet, auch kurzstapelige und lose gesponnene Baumwolle (wie solche z. B. für den Schuss von Geweben nothwendig ist, um dieselben weich und geschmeidig zu machen, zu füllen und ihnen den gehörigen Grad von Dichtigkeit zu verschaffen) mit Seidenglanz zu versehen, sowie bei langstapeliger Baumwolle eine Erhöhung des Seidenglanzes zu erzielen. Dieses wird dadurch erreicht, dass das in festgedrehtem Zustande unter Anwendung von Spannung mercerisirte Gespinnst nachträglich wieder mehr oder weniger weit aufgedreht wird. Das Festdrehen kann durch Drehung des Gespinnstes in sich selbst (Spinnen mit oder ohne Ausziehen des Faserbandes) oder durch Drehung mehrerer Gespinnste umeinander (Zwirnen) erfolgen. Die erhaltenen seidenglänzenden Gespinnste können nachräglich noch feiner gesponnen und leicht gezwirnt werden. Die Wirkungsweise des Verfahrens dürfte folgendermaassen zu erklären sein: Mercerisirt man Baumwolle (namentlich lose gesponnene, mit nicht sehr langem Stapel) unter Anwendung von Spannung, so schrumpfen stets mehr oder weniger viele Fasern wegen ungenügender Befestigung im Gespinnstkörper ein und erlangen daher nicht den vollen Seidenglanz. Besonders sind dies die an der Gespinnstoberfläche lose sitzenden Flaumfasern (Flusen), welche nicht nur selbst keinen Seidenglanz annehmen, sondern auch den Seidenglanz der inneren, fester gelagerten, also besser gereckten Fasern verdecken. Dreht man andererseits die Baumwolle vorher genügend fest, so dass das störende Schrumpfen der Einzelfasern beim Mercerisiren des Gespinnstes unter Spannung vermieden wird, so erfolgt zwar Bildung von Seidenglanz auf den einzelnen Fasern, das scharf gedrehte Gespinnst lässt aber, da seine Oberfläche nur kurze, dicht nebeneinander gelagerte glänzende Faserstücke zeigt, den Glanz der Einzel-

fasern nicht zur Geltung kommen. Durch das nachträgliche Wiederaufdrehen der in festgedrehtem Zustande unter Spannung mercerisirten Baumwolle gelangen die inneren fester gelagerten und daher glänzenderen Fasern an die Oberfläche, werden also auf dem Gespinnst sichtbar, und die Gespinnstoberfläche weist nunmehr die für das Hervortreten des Seidenglanzes nach aussen wesentliche Anordnung der glänzenden Fasern in langen, nicht zu dichten Linien auf. — Festgezwirnte Gespinnste liefern beim Aufdrehen nach dem Mercerisiren unter Spannung und Trocknen ein schön gekräuseltes Wellengarn, welches als Effectfaden für Posamenten, Ornamente, Fransen, Kleider- und Möbelstoffe verwendet werden kann. Das Welligwerden des Gespinnstes lässt sich dadurch vermeiden, dass man das gespannt mercerisirte Product vor dem Trocknen aufdreht. Auch kann das Wellengarn durch Spannen, Walzen u. s. w. in feuchtem Zustande leicht wieder geglättet werden. — Um z. B. dem Gespinnst die erforderliche feste Drehung zu ertheilen, kann man sich, sofern man nicht von einem festgedrehten Handelsproduct ausgehen will, beim Arbeiten im kleinen Maassstabe eines sog. Garn-Twisters oder Drallapparates bedienen. Die das Gespinnst enthaltende Spule wird auf den rotirenden Arm des Drallapparates gesteckt und das abgewickelte Fadenende in einiger Entfernung von dem Drallapparat auf einem Haspel befestigt. Nun lässt man den Drallapparat rotiren, indem man den Faden zwecks Verhinderung des Auf- und Abwickelns leicht auf der Spule festlegt und die beiden Apparate, der Verkürzung des Fadens entsprechend, einander nähert, bis der gewünschte Drehungsgrad erreicht ist. Dann wird das festgedrehte Fadenende auf den Haspel gewickelt und eine weitere Strecke des umgedrehten Fadens von der Spule abgewickelt und in gleicher Weise behandelt. Man erhält so das festgedrehte Gespinnst in Form einer Strähne. Beim Arbeiten in grossem Maassstabe lässt sich zur Herstellung der festen Drehung des Gespinnstes auch eine Spinn- oder Zwirnmaschine verwenden, wobei das Strecken des Faserbandes während des Spinnprocesses in Wegfall kommen kann. — Das Mercerisiren unter Spannung kann in üblicher Weise in Strähn- oder Kettenform erfolgen, wobei man das Einschrumpfen der Baumwolle entweder durch Gespannthalten vermeiden oder durch nachträgliches Wiederausstrecken beseitigen kann. — Zur ununterbrochenen Ausführung des gesammten Verfahrens kann die auf Fig. 52 schematisch dargestellte Einrichtung benutzt werden. Das lose gedrehte Gespinnst, welches sich auf der (selbstständig angetriebenen) Spule *a* einer Waterspindel *b* befindet, wird durch die Flügel *c* der letzteren gleichzeitig fester gedreht und abgewickelt, zu welch letzterem Zwecke die Garnspule *a* umgekehrt auf die Spindel *b* gesteckt ist. Das sich abwickelnde festgedrehte Garn *d* wird sodann mittels Quetschwalzen *e* und Leitrollen *f* in bekannter Weise in festgespanntem Zustande stetig durch die in den Gefässen *g* befindliche Mercerisir-, Neutralisir- und Waschflüssigkeit geführt. Das auf diese Weise unter Spannung mercerisirte Garn wird schliesslich auf die Spule *h* einer zweiten Waterspindel *i* aufgewickelt und gleichzeitig durch

den Flügel *k* wieder auf den richtigen Draht gebracht, zu welchem Zwecke die Spindel *h* entgegengesetzt dem Drehungssinne des sich aufwickelnden

Fig. 52.



Garnes rotiren muss. Das Festdrehen und Zurückführen auf den erforderlichen Draht kann auch mit einer der bekannten stetig arbeitenden Zwirnspindeln erfolgen. Die Drehungsgeschwindigkeiten der Spindeln *a* und *b* und der Quetschwalzen *e* sind so regeln, dass der Faden sich mit gleichmässiger Geschwindigkeit durch die Maschine bewegt.

Maschine zum Mercerisiren von Strähngarn. Nach P. Schmidt (D. R. P. Nr. 129 994) besitzt der um eine wagrechte Achse schrittweise gedrehte trommelartige Garnwalzenträger paarweise radial angeordnete, in ihrem Abstande veränderliche Garnwalzen. Zwecks Erzeugung der erforderlichen Garnspannung werden die äusseren Garnwalzen durch Verschiebung ihrer Lager mit Hilfe einer feststehenden Curvenscheibe in radialer Richtung gegenüber den inneren, ihre Lage nicht ändernden Garnwalzen verstellt.

Mercerisirmaschine für Strähngarn. Nach F. Shumann (D. R. P. Nr. 131 704) bewegen sich die Materialträger in bekannter Weise durch das Mercerisirbad und die Waschvorrichtung hindurch. Um den Arbeitsprocess zu beschleunigen und dabei eine möglichst concentrirte Waschflüssigkeit zu gewinnen, wird sowohl die Lauge als auch die Waschflüssigkeit im Gegenstrom mit dem Garn in Berührung gebracht.

Maschine zum Färben, Mercerisiren u. s. w. von Strähngarn. Nach W. H. Crompton (D. R. P. Nr. 128 647) sind in einem, in bekannter Weise aus einem Trog aushebbaren Gestell in senkrechten Ebenen Walzenpaare gelagert, von denen die unteren Walzen in ebenfalls bekannter Weise von den Garnsträhnen getragen werden. Um nun eine stärkere Anspannung der Strähne zu erreichen, wird das ganze aushebbare Gestell, in welchem die oberen Walzen so lange liegen, als das Ganze noch nicht in den Trog eingesetzt ist, von den Garnsträhnen getragen.

Die bei der Mercerisation von Baumwollstoffen hervorgerufenen Kraftäusserungen bestimmte H. Grosheintz (Bull. Mulh. 1902, 30). Calico 68 × 20 wurde in Streifen von 5 cm Breite in der Schussrichtung zerschnitten, deren Länge die Einspannung von 10 cm zwischen den Backen des Dynamometers erlaubte. Man befestigte die Streifen im Apparate, so dass bei geringem Zuge der Dynamometerzeiger nur wenig vom Nullpunkte abwich, im-

prägnirte dann den Streifen mit Natronlauge vermittels eines Glasstabes und beobachtete die allmählich eintretende Reaction.

Concentration der Lauge	Dynamometerangaben k	Zeit, in der sich der Zeiger des Apparates bewegt Minuten
1. NaOH von 38° Bé.	5,3	4
2. 90 cc NaOH von 38° Bé. + 10 cc Wasser .	5,0	5
3. 80 cc „ „ 38° Bé. + 20 cc „ .	4,2	5
4. 70 cc „ „ 38° Bé. + 30 cc „ .	4,0	5
5. 60 cc „ „ 38° Bé. + 40 cc „ .	3,5	5
6. 50 cc „ „ 38° Bé. + 50 cc „ .	3,0	5

Bei diesen Versuchen wurden die Muster auf dem Dynamometer gewaschen, und bei genügender Spülung kam der Zeiger stets auf den Nullpunkt zurück. Ferner hat die Länge des Streifens bei gleichem Stoffe keinen Einfluss auf die Angaben des Dynamometers, mag die Backenentfernung 10, 25 oder 50 cm betragen. — Daraus lässt sich die Kraft berechnen, welche bei der Mercerisation von 68 × 20 Calico auf die Rahmenketten einwirkt: In 1 m sind enthalten 100 : 5 = 20 Streifen von je 5 cm Breite, welche, in Folge der Kraftäusserung von 5,3 k pro Streifen, eine Gesammtkraft von 20 × 5,3 = 106 k pro laufenden Meter erzeugen werden — Thatsächlich ist die Annahme gleicher Kraftäusserung in Richtung der Kette und des Schusses in Folge verschiedener Beschaffenheit des verwendeten Gespinnstes nicht genau richtig. — Es wurden an verschiedenen Stoffgattungen ebenfalls Messungen vorgenommen. Die Anordnung der Versuche war genau wie bei Calico 68 × 20.

	Kraftäusserung in der Kettenrichtung
Organdi	2,0
Toile parisienne	5,0
Calico 68 × 20	5,3
Cretonnette 75 × 26 . .	6,5
Elsässer Satin Kette . .	4,0
Elsässer Satin Schuss .	2,2
Cretonne 16 k	6,5
Gobelin (Möbelstoff) . .	7,0

Spannt man einen 5 cm breiten Streifen Calico 68 × 20 in trockenem Zustande, bis der Dynamometerzeiger 5 k anzeigt, und imprägnirt ihn dann erst mit 38gradiger Lauge, so steigt der Zeiger auf 8 k; in diesem Falle äussert sich nur eine Kraft von 2,7 k. Spannt man den Stoff gleich auf 8 k, so steigt der Zeiger beim Imprägniren mit Lauge nicht über 8 k; hier hat man also die Grenze der mechanischen Wirkung der Lauge erreicht (Z. Farben. 1902, 499).

K ü h l u n g b e i d e r M e r c e r i s a t i o n. Nach C. K u r z (Rev. mat. color. 6, 1) ist eine Kühlung der Mercerisationslauge unbedingt erforderlich, um eine Temperatursteigerung durch die chemische Reaction zwischen Baumwolle und Natronlauge zu verhindern. Diese Temperaturerhöhung ist sehr gering, so weit sie nur die Reactionswärme bei Entstehung der Natroncellulose betrifft, d. h. also, wenn abgekochtes und gebleichtes Baumwollmaterial mercerisirt wird. Sie ist dagegen recht beträchtlich, wenn rohe Baumwolle der Mercerisation unterzogen wird. Die Verunreinigungen der rohen Baumwolle: stärkeartige Producte, Fette, Harz, Metallsalze u. s. w. werden durch die Natronlauge theils in Lösung gebracht, theils verändert, und gerade diese Reactionen gehen unter ziemlich beträchtlicher Wärmeentwickelung vor sich. So steigt bei Behandlung eines Stückes von gewöhnlichem ungereinigten Kattun in der Grösse 90 × 10 cm mit 50 cc Natronlauge von 35° Bé. die Temperatur von 13° auf 18°. Ferner erhöhen 25 g eines rohen Baumwollgarnes in 100 cc Natronlauge die Temperatur von 13° auf 21°. Hierbei ist zu beachten, dass die Menge der angewandten Natronlauge ungefähr 4mal grösser ist, als wie sie in der Praxis verwandt wird. Solche Temperatursteigerungen bewirken einen schlechteren Ausfall der Mercerisationswirkung. Denn, wenn auch der Ausfall des Glanzes durch Mercerisirung bei 0° und bei 20° kaum erkennbare Unterschiede zeigt, so tritt der Erfolg doch bedeutend zurück, sobald die Temperatur der Natronlauge auf 40° bis 60° steigt. In der Praxis wird der Hauptsache nach rohe Baumwolle mercerisirt, daher ist eine künstliche Abkühlung der Natronlauge unerlässlich. — Nach E. R. (Z. Farben. 1902, 143) wird eine gekühlte Natronlauge in der Praxis, wenigstens in den grösseren Betrieben, wohl überall verwandt.

M e r c e r i s a t i o n. Es ist bekannt, dass zur Erzielung eines guten Glanzeffectes durch Mercerisation nur langfaserige Baumwollsorten geeignet sind. Auch geben diese nur bei Verwendung bestimmter Garnsorten die besten Resultate. P. B o u r c a r t (Rev. color. 6, 34) bespricht die theoretischen Grundlagen dieser Erscheinung (Z. Farben. 1902, 143).

D i e E r z e u g u n g v o n K r e p p e f f e c t e n a u f B a u m w o l l s t o f f e n m i t R e s e r v e n bespricht E. C. K a y s e r (Z. Farben. 1902, 390). Das allgemein übliche Mittel ist gelbes Dextrin in Concentrationen von $^1/_2$ bis 1 k im Liter. Man verstärkt häufig mit Citronen- oder Oxalsäure, auch Arsensäure eignet sich gut. Gelegentlich wird Gummi arabicum oder sog. Britisch-Gum gebraucht. Die Walzen müssen tief gravirt sein, so dass die Farbe durchgeht; man trocknet scharf und bei unvermeidlichem längeren Lagern zieht man direct vor der Mercerisation besser nochmals über die Trommeln. Da es sich dabei meist um farbige Waare handelt, so kommen gefärbte Reserven seltener vor. — Die Mercerisation erfolgt, indem man die aufgerollte Waare mit grosser Geschwindigkeit und unter bedeutendem Druck zwischen einer Hartgummiwalze und einer gut gedrehten glatten Kupfer- oder Stahlwalze, die zur Hälfte in Natronlauge eintaucht, durchzieht. Beide Walzen sind von

grösserem Umfange. Die Natronlauge fliesst dabei von einem höher stehenden Behälter fortwährend in den mit Ueberflussrohr versehenen Trog. Beim Austritt aus der Klotzmaschine wird die Waare sofort von einem hoch angebrachten Haspel weiter geführt, so dass sie einige Meter in der Luft läuft, ehe sie sich auf einer Etage ansammelt. Sobald man etwa $^{1}/_{2}$ Minute gearbeitet hat, wirft man die inzwischen angesammelte Lage in ein nahestehendes, mit kaltem Wasser gefülltes Becken, lässt sie dort $^{1}/_{2}$ Minute sich weiter aufblähen und führt dann in angemessener Geschwindigkeit in der Spirale durch 4 oder 5 weitere parallel stehende, ebenfalls mit frischem oder laufendem Wasser gefüllte Becken, um beim Austritt partieenweise abzuschleudern und auf Trommeln zu trocknen, so weit eine Nachbehandlung wie Säuren, Chromiren u. s. w. nicht nöthig ist. Indem man so systematisch weiter arbeitet, wird eine grössere Ansammlung mercerisirter Waare, deren Gewicht die Contraction hindern würde, vermieden und das Verfahren wird continuirlich mit Ausnahme kurzer Stockungen, die nöthig sind, um eine frische Waarenrolle vorzulegen und die betreffenden Endtücher zusammen zu nähen. Nach Kayser ist ein Erhitzen, das ja nur ein Zeichen der verlaufenden Reaction ist, nicht gefährlich; nach den jüngsten Erfahrungen (Rev. gén. Nr. 62) wirkt ja heisse Natronlauge von der vorliegenden Concentration gerade so gut mercerisirend, d. h. also zusammenziehend, wie kalte Lauge. Es handelt sich nur darum, die Waare nicht so lange liegen zu lassen, bis die Lauge durch die Reserve dringen kann, was innerhalb des angegebenen Zeitraumes nicht geschieht. Die kurze Ruhe im ersten Waschbecken unterbricht die Reaction nicht sofort, sondern scheint egalisirend zu wirken. Die Concentration der anzuwendenden Lauge soll erfahrungsgemäss bei verschiedenen Geweben und Färbungen etwas wechseln und schwankt zwischen 35 und 40° Bé. Bei farbigen Reserven oder wenn Farben neben der Reserve aufgedruckt sind, wäscht man in Kochsalzlösung oder Chlorbaryumlösung; man muss sich dann natürlich mit weniger Wasser behelfen.

Beizen. Das Verfahren zur Herstellung von Doppelverbindungen des Antimonlactats mit Lactaten der Alkalien und Erdalkalien der Actiengesellschaft der Revaler chemischen Fabrik (D. R. P. Nr. 136135) ist dadurch gekennzeichnet, dass metallisches Antimon in milchsaure Lösungen der Lactate der Alkalien und Erdalkalien eingetragen und durch Zuführung eines Luftstromes in Lösung gebracht wird. — In einen mit Luftventilation versehenen Schüttelapparat werden z. B. 2000 k technische Milchsäure von etwa 10 Proc. Milchsäuregehalt eingeführt. Hierzu kommen 80 bis 100 k staubfein zerkleinerten Antimons sowie 12 k calcinirter Soda und 50 k Aetzkalk nach erfolgter Ablöschung. Der Apparat wird in Gang gesetzt und ein Luftstrom hindurchgesaugt. Die Lösung des Antimons wird analytisch verfolgt und der Schüttelprocess abgebrochen, sobald der Antimongehalt beispielsweise 13 Proc. Sb_2O_3 in der fertigen Waare entsprechen würde. Das Reactionsgemisch wird durch Filter-

pressen filtrirt und im Vacuum bei etwa 65° bis etwa 39° B. spec. Gew. eingedampft. Das eingedampfte Product erstarrt zu einer wasserlöslichen Paste. Sowohl Concentration als auch Temperatur des Reactionsgemenges lassen sich ändern. Ebenso kann Soda durch Aetznatron, Aetzkali oder Potasche sowie Aetzkalk durch kohlensauren Kalk ersetzt werden. — Die mittlere Zusammensetzung des Productes, innerhalb deren noch vollkommene Wasserlöslichkeit besteht, ist folgende:

Sb_2O_3	13 bis 14 Proc.
Na_2O	3 Proc.
CaO	7 „
Milchsäure	45 „
Wasser	31 „

Es ist zu bemerken, dass ein Theil des Antimons in besonderer Bindung in der Paste enthalten ist, da z. B. durch Jodtitrationen constant geringere (etwa 1 Proc.) Antimonmengen gefunden werden, als die vollständige Ausfällung mit Schwefelwasserstoff ergibt. — Die Temperatur des Luftstromes sowie des Reactionsgemenges ist am vortheilhaftesten zwischen 20 und 30° zu halten. Die genannte Mischung hat alsdann in etwa 4 Stunden die genügende Antimonmenge aufgenommen. Höhere Temperatur beschleunigt den Process, bewirkt aber die Bildung höherer Oxydationsstufen des Antimons. Eine Vermehrung der einwirkenden Luftmenge beschleunigt die Reaction in demselben Sinne. — Je nach dem Antimongehalte des Productes sind auch noch andere wasserlösliche Doppelverbindungen herstellbar, zu deren Wasserlöslichkeit jedoch wesentlich ein Gehalt des Präparates an freier Milchsäure gehört.

Herstellung organischer Chromoxydverbindungen. G. Eberle (D. R. P. Nr. 130 678) ändert das Verfahren des Pat. Nr. 119 042 dahin ab, dass man an Stelle von Glycerin Kohlehydrate der partiellen Oxydation mit Chromsäure oder chromsauren Salzen und Säure unterwirft, wobei die zur Ueberführung des Products in lösliche Form zuzusetzende Säuremenge nur einen kleinen Bruchtheil der dem gebildeten Chromoxyd äquivalenten Menge beträgt. Es werden z. B. 250 g Traubenzucker mit 700 g Wasser gelöst und mit einer Lösung von 200 g Natriumbichromat, 100 g Schwefelsäure techn. 66° und 100 g Wasser langsam zusammengegossen. Ein Ueberschreiten der Temperatur des Gemisches über 50° wird durch Regelung des Zuflusses der Chromsäurelösung vermieden. Nach 2 bis 3 Tagen wird zweckmässig zur rascheren Beendigung der Reaction das Gemisch auf 60 bis 80° kurze Zeit (etwa $^1/_2$ Stunde) erwärmt. — Stärke wird vortheilhaft durch mehrstündiges Kochen mit einer kleinen Säuremenge theilweise verzuckert und der erkalteten Lösung hierauf das Bichromat mit dem Rest der Säuremenge langsam zugegeben. Auch hier ist, wie bei Traubenzucker, nachherige kurze Erwärmung auf 70 bis 80° zur völligen Ueberführung in Chromoxydverbindungen erforderlich. — 220 g Stärke werden mit etwa 200 g Wasser zu Milch angerührt und in eine Lösung von 20 g Schwefelsäure 66° Bé. in 500 g Wasser (die sich im Kochen befindet) einlaufen ge-

lassen. Die Mischung wird hierauf etwa 5 Stunden gekocht, erkalten gelassen, das verdampfte Wasser, das zum Theil während des Kochens ergänzt wurde, wieder völlig ersetzt, und in diese Lösung wird alsdann eine Lösung von 200 g Natriumbichromat, 80 g Schwefelsäure 66° Bé. und 100 g Wasser eingetragen und das Gemisch wie oben beschrieben weiter behandelt. — 120 g Natriumbichromat (67 Proc. CrO_3) werden in 300 g Wasser, dem 60 g Schwefelsäure 66° techn. zugegeben sind, gelöst. Diese Lösung lässt man in eine solche von 34 g Traubenzucker in 300 g Wasser einfliessen. Es findet nur schwache Erwärmung statt. — In diesem Falle, bei welchem 8 At. Sauerstoff auf 1 Mol. Glukose zur Verwendung gelangen, ist zur völligen Reduction der Chromsäure andauernde Erwärmung möglichst auf dem Wasserbade erforderlich. Dabei findet fortwährend schwache Kohlensäureentwickelung statt. Das Endproduct ist eine grünbraune Flüssigkeit, die im durchfallenden Lichte rothbraun gefärbt ist und sich leicht ohne Zersetzung zur Trockne eindampfen lässt. Hierin unterscheidet sich die Glukose von dem Glycerin ganz besonders. — Während bei Einwirkung von nur 4 At. Sauerstoff auf 1 Mol. Glycerin unter sonst gleichen Bedingungen sich bereits ein unlösliches Product bildet, wird bei Einwirkung von 8 At. Sauerstoff auf 1 Mol. Glukose noch eine Verbindung erhalten, die in wenig Wasser leicht löslich ist und sich als solche auch bei andauernder Wärmezufuhr nicht zersetzt. Diese Eigenschaft kann vortheilhaft zur Ueberführung des Productes in haltbaren trockenen Zustand benutzt werden. Diese organischen Chromoxydverbindungen sollen in der Gerberei, Färberei und Druckerei Verwendung finden.

Prüfung der Chrombeizen für Wolle. Nach S. Kapff (Färbz. 1902, 313 u. 330) beizt man gleiche Wollmengen nach den einzelnen Vorschriften und spült hierauf. Färbt man nun ohne Weiteres die so gebeizten Wollen aus, so beeinflussen die verschiedenen Chromsäuremengen den Ton der Färbungen und erschweren so für feinere Unterschiede den Vergleich. Man kocht deshalb die gebeizten Wollen nach dem Spülen noch etwa 1 Stunde mit 3 Proc. Milchsäure und 1 Proc. Schwefelsäure, um die Chromsäure vollends zu reduciren. Ein etwaiges Herunterkochen von Chrom ist hierbei ausgeschlossen, das Chrom wird im Gegentheil durch die Milchsäure noch fester fixirt. Als Farbstoffe wählt man solche, bei welchen das Auge auch noch feinere Unterschiede leicht erkennen kann; dies ist namentlich bei den rothen Farbstoffen der Fall. Von diesen eignen sich am besten das reine Alizarin und die Cochenille; letztere hat noch den Vorzug des leichteren Egalisirens, während man das Alizarin vortheilhaft in Ammoniak löst und erst nach $^1/_2$- bis $^3/_4$stündigem Färben allmählich Essigsäure zugibt. Von gepulverter Cochenille wendet man etwa 20 Proc., von Alizarinteig etwa 40 Proc. an, um sicher einen Farbstoffüberschuss zu haben. Nach dem Färben spült man in mit Ammoniak versetztem warmem destillirtem Wasser und lässt die Muster so lange darin liegen, bis die gefärbte Wolle fast keine Farbe mehr abgibt, hierauf walkt man kräftig in ammoniaka-

lischer, lauwarmer Seifenlösung, spült wieder wie oben in destillirtem Wasser und trocknet. Natürlich kann man auch zum Ausfärben die übrigen, nur auf Beize ziehenden Farbstoffe, wie Alizarin- oder Anthracenblau, Anthracenbraun, Hämateïn u. s. w. wählen, nur besitzt das Auge bei dunklen Farben, namentlich an kleinen Mustern, kein so scharfes Unterscheidungsvermögen, wie bei hellen Tönen. Beizt man nun Wolle unter Anwendung destillirten Wassers mit 1,5 Proc. Chromkali und 3 Proc. Lactolin unter Zugabe von 1 Proc. Schwefelsäure nach 1 Stunde, bez. mit 1,5 Proc. Chromkali und 3 Proc. Vegetalin + 3 Proc. technische Essigsäure, bez. mit 1,25 Proc. Chromkali und 3 Proc. Lignorosin und 1 Proc. Schwefelsäure, reducirt hierauf vollends mit Milchsäure und färbt dann mit einem der genannten Farbstoffe aus, so wird man nach dem Spülen, Walken und Trocknen deutliche Unterschiede in der Farbtiefe finden, und zwar gibt Lactolin die tiefste Färbung, dann folgt Vegetalin, und bedeutend heller ist die lignorosingebeizte Wolle. Lässt man bei der Lactolinbeize die Säure weg, so erhält man immer noch eine, wenn auch wenig dunklere Färbung, als auf Lignorosin. Daraus folgt, dass mittels Lactolin am meisten Chrom auf der Wolle fixirt wird und zwar, wie die Untersuchung der Beizflotte ergibt, überhaupt sämmtliches angewandte Chrom, dann folgt Vegetalin, dann Lignorosin. — Um richtige Vergleiche bezüglich der auf gebeizter Wolle befindlichen Chromsäure zu erhalten, ist es nothwendig, entweder reines Hämateïn oder reines Hämatoxylin (z. B. von Merck in Darmstadt) anzuwenden. Dabei müssen verschiedene Vorsichtsmaassregeln beobachtet werden. Färbt man z. B. die einzelnen gebeizten Stränge einfach mit Hämatoxylin aus, so wird man im Anfang des Färbens zwar Unterschiede bemerken, allmählich aber, namentlich bei Benutzung von Glasgefässen, gleichen sich diese Unterschiede immer mehr aus. Es rührt dies daher, dass zuerst die auf der Wolle befindliche Chromsäure die entsprechende Menge Hämatoxylin zu Hämateïn oxydirt, welch' letzteres dann mit dem Chromoxyd die Färbung gibt. Allmählich jedoch oxydirt sich auch das übrig gebliebene Hämatoxylin, begünstigt durch die alkalische Wirkung des Glases, an der Luft. Man kann diesen Uebelstand durch Ausfärben in schwefelsaurem Bade beheben, und zwar ist am günstigsten 2 Proc. (vom Wollgewicht) 66grädige Schwefelsäure. Ferner bemerkt man, dass sowohl bei neutralem, als bei saurem Färben bei denjenigen Strängen der Farblack sich langsamer entwickelt, bei welchen die Beizung unter Zusatz von Schwefelsäure erfolgte, da diese Stränge eben schon eine gewisse Menge an die Wolle gebundener Schwefelsäure mit in das Ausfärbebad bringen; bekanntlich gibt Wolle, welche in schwefelsäurehaltigem Bade gekocht wurde, die Schwefelsäure selbst nach wiederholtem Spülen nur theilweise ab. Um daher einen Ausgleich bezüglich der Dauer der Färbung zu erreichen, färbt man die unter Zusatz von Schwefelsäure gebeizten Stränge mit 2 Proc. Schwefelsäure, die übrigen (z. B. Weinstein- und Vegetalin-gebeizten Stränge) mit 3 Proc. Schwefelsäure aus. Weiterhin spielt die Menge des angewandten Hämatoxylin

eine Rolle. Nimmt man zu wenig, so kann bei stark chromsäurehaltigen Beizungen (wie z. B. eine Weinstein- oder Oxalsäure- oder Schwefelsäurebeizung) der Fall eintreten, dass die Chromsäure nicht nur das Hämatoxylin zu Hämateïn oxydirt, sondern letzteres noch weiter zerstört. Zum Vergleich der praktisch in Betracht kommenden Beizmethoden ist 0,8 Proc. Hämatoxylin genügend. Man beginnt kalt zu färben, erhitzt innerhalb ungefähr 30 Minuten zum Kochen und kocht 1 Stunde, dann wird gespült und getrocknet. Färbt man auf diese Weise die mit Lactolin, Lignorosin, Vegetalin und Weinstein gebeizten Stränge, so erhält man starke Unterschiede; am dunkelsten, d. h. am meisten Chromsäure enthaltend, ist der Weinstein-gebeizte Strang, ihm ziemlich nahe folgt der Vegetalinstrang, eine beträchtlich hellere Färbung gibt Lignorosin, und am hellsten, nur leicht grau, ist der Lactolinstrang.

Beizen der Wolle. Auf die Meinungsverschiedenheiten von H. Alt und Boehringer Sohn über Lactolin sei verwiesen (Färbz. 1902, 333 u. 349). — Von Alt wurden u. a. eine grössere Partie loser Wolle in einer grossen Färberei mit Indigo hellblau (Bayrischblau) vorgeküpt und dann in drei gleiche Theile getheilt, von welchen der eine mit 3 Proc. Lignorosin, 1,25 Proc. Bichromat und 1 Proc. Schwefelsäure, der zweite mit 3 Proc. Lactolin und 1,5 Proc. Bichromat, der dritte mit 2,5 Proc. Weinstein und 3 Proc. Bichromat in 30facher Wassermenge während $1^1/_2$ Stunden kochend gebeizt. Die so vorgebeizte Waare wurde alsdann mit 15 Proc. Alizarinblau A (Höchst) 3 Stunden ganz gleichmässig kochend ausgefärbt und die erhaltenen Färbungen hierauf in einer Tuchfabrik neben einander auf Stück verarbeitet. Es zeigte die mit Lignorosin-Bichromat vorgebeizte Färbung die tiefste und schönste Nüance. Unterschiede in der Walkechtheit oder in der Egalität haben sich nicht ergeben. — Die tiefere Färbung bei dem Lignorosinchromsud wird dadurch bedingt, dass das Lignorosin die Chromsäure am schnellsten und vollständig reducirt und als Chromoxyd auf der Faser fixirt. Bei solchen Bedingungen kann die Chromsäure am wenigsten den auf der Faser fixirten Indigo zerstören.

Einfluss der Beizen auf die Spinnfähigkeit der Wolle prüften A. Flögl und R. Koller (Färbz. 1902, 53 u. 135). 1. Wolle gebeizt mit 3 Proc. Lignorosin (Kalle & Cp.), 1,25 Proc. Bichromat und 1 Proc. Schwefelsäure von 66° Bé. — Während der Beizoperation ist die Temperatur des Beizbades, sowie die Dauer desselben überwacht worden. Bei allen Beizoperationen wurde die gleiche Kochdauer $1^1/_2$ Stunden eingehalten. Nach dem Beizen wurde die Schafwolle abkühlen gelassen und darauf sorgfältig gespült. In ganz gleicher Weise wurde auch bei den übrigen Wollpartieen vorgegangen und zwar:

Wollpartie 2: Gebeizt mit

3 Proc. Lignorosin,
1,25 „ Bichromat,
3 „ Essigsäure von 50 Proc.

Wollpartie 3: Gebeizt mit
3 Proc. Lactolin (Product von C. H. Boehringer Sohn, Nieder-ingelheim a. Rh.),
1,5 „ Bichromat.

Wollpartie 4: Gebeizt wurde mit
3 Proc. Bichromat und
2,5 „ Weinstein.

Nach dem Waschen wurden sämmtliche Wollpartieen (1 bis 4) unter genauer Einhaltung der Wassermengen, Temperatur und Färbedauer mit 1 Proc. Alizarinorange R (Bayer & Cp.) und 2 Proc. Anthracenbraun W (Bayer & Cp.) gefärbt und hierauf gespült und getrocknet. — Sämmtliche der Beizung und Färbung unterzogenen Wollpartieen zeigten bei fast genau gleicher Farbtiefe eine gleichmässige, volle, schöne Uebersicht. Während die mit Lignorosin, gleichviel ob mit Schwefelsäure oder mit Essigsäure und Bichromat, bez. jene mit Lactolin-Chromkali gebeizten Wollpartieen, den gleichen weichen Griff zeigten, war jene mit Weinstein-Chromkali gebeizte von mehr hartem Griff. Letztere liess sich dementsprechend auch schlechter verspinnen.

Chrombeizen. G. Ulrich und B. Tugendhat (Färbz. 1902, 134) haben in frisch bereiteter Blauholzabkochung sowohl mit Chromsäure gebeizte, als auch mit Chromoxydsalzen angekochte Wolle gefärbt und hierbei Differenzen in den so hergestellten Farbtönen erhalten, welche die Wirkung der Chromsäure auf das Blauholz im Vergleich zum Blauholzchromlack deutlich erkennen liessen. Je nach der Menge der auf der Faser fixirten Chromsäure wurden trübe, röthliche Graus bis schmutzige Gelbtöne erhalten, während auf mit Chromoxydsalzen gebeizter Wolle fast reinblaue Farbtöne entstanden. Die so gewonnenen Ergebnisse benutzten sie zur Bestimmung des annähernden Gehaltes an Chromsäure auf der in Gegenwart der verschiedenen Hilfsbeizen gechromten Wolle. Kocht man Wolle während $1^1/_2$ Stunden mit 3 Proc. Lignorosin, 1 Proc. Schwefelsäure und 1,25 Proc. Kaliumbichromat, bez. mit 3 Proc. Lactolin und 1,5 Proc. Kaliumbichromat bez. mit 2,5 Proc. Weinstein und 3 Proc. Kaliumbichromat an, wäscht gut und färbt mit wenig Blauholz aus, so erhält man beim erstgenannten Sude ein Blau, welches nahezu die Klarheit des auf mit Chromoxydsalz gebeizter und mit Blauholz gefärbter Wolle zeigt, in den beiden anderen Fällen werden ziemlich grünstichige Grau erhalten, welche vermuthen lassen, dass die Faser neben Chromoxyd ziemliche Mengen Chromsäure enthält. — Lässt man Wolle, welche unter Zusatz der angeführten Hilfsbeizen mit Chrom gebeizt wurde, längere Zeit nach der Beizoperation (natürlich gut gewaschen) in Wasser liegen, so gibt diese in ersterem Falle fast keine, in den beiden letzteren Fällen nachweisbare Mengen Chromsäure an das Wasser ab.

Türkischrothöl. Nach Fürth (Färbz. 1902, 149) ist das alte Türkischrothverfahren von dem neueren Verfahren hauptsächlich nur durch die Oelbehandlung verschieden; als Oel gebraucht man bei

Altroth ranzig gewordenes Olivenöl, Tournantöl, das durch eine Potaschen- oder Sodalösung oder auch durch eine Combination dieser beiden Alkalien in Form einer Emulsion auf die Waare gebracht wird; auf 700 k Garne nimmt man 100 bis 140 k Tournantöl und 50 bis 70 k Potasche oder 30 bis 40 k Soda; die Emulsion mit Soda hält sich nicht so gut, wie die mit Potasche, wodurch Fehler entstehen, da an einzelnen Stellen das sich ausscheidende Oel als solches, unverseift, von dem Garn bez. Gewebe aufgenommen wird. Das Oel wird in einem oder mehreren Durchzügen angewandt, zwischen denen natürlich ein Trocknen der Baumwolle stattfindet. Nach jedem Durchzug werden die Garne zur Oxydation des Oeles nass aufgehängt; besonders die Morgenstunden sind hierfür vorzuziehen, da alsdann ein Antrocknen, welches selbstverständlich die Oxydation beeinträchtigt, nicht so sehr zu befürchten ist. Hierbei ist man naturgemäss auf die Witterung angewiesen und dadurch ist einerseits ein regelrechter Fabrikbetrieb sehr erschwert. — Weitere Versuche ergaben, dass durch die Schwefelsäure keineswegs, wie von einigen Seiten behauptet wird, ein blosses Verseifen des Fettkörpers stattfindet, sondern dass eine thatsächliche Verbindung eintritt, und zwar in der Weise, dass auf 2 Mol. Oel 1 Mol. Schwefelsäure kommt. Das gewöhnlich in den Handel kommende Türkischrothöl ist fast immer das Natron- oder Kali-, oder Ammoniaksalz der Ricinusölsäure, oder auch ein Gemisch dieser Salze; sie werden entweder durch Verseifen des Oeles mittels Natronlauge oder durch Behandlung mit Schwefelsäure und nachheriges Auswaschen derselben hergestellt; im letzteren Falle wird nach dem Auswaschen neutralisirt. Der Procentgehalt, wobei man zwischen dem Gehalt an Oelsäure, Oel und Oelseife unterscheiden muss, schwankt in der Regel zwischen 30 und 60 Proc. und wird auf die bekannte Weise ermittelt. Da Ricinusöl und seine Oelsäure sich vor den anderen überhaupt in Frage kommenden Fetten durch seine leichte Löslichkeit in Alkohol auszeichnet, ist es leicht, etwaige andere Oele nachzuweisen.

Türkischrothöl. Nach W. Herbig (Färbz. 1902, 277) ist die Entwickelung der schwefligen Säure bei vorsichtiger Zugabe der Säure und gleichzeitiger Kühlung der Reactionsmasse praktisch gleich Null zu setzen. Bei schneller Zugabe der Säure und Unterlassung der Kühlung wächst die Entwickelung in bemerkbarer Weise. Bei längerem Stehen des sulfonirten Oeles findet auch in der Kälte stets eine Nachentwickelung von schwefliger Säure statt. Die Mengen der schwefligen Säure, welche entstehen, berechtigen nicht dazu, die Oxydationswirkung der concentrirten Schwefelsäure bei Formulirung des Processes in Betracht zu ziehen.

Zur Anwendung des Türkischrothöles macht H. Schmid (Färbz. 1902, 361) geschichtliche Bemerkungen.

Patentirte Farbe- und Druckverfahren. Verfahren zur Herstellung saurer, klarer, zum Färben der vegetabilischen und animalischen Faser geeigneter Lösungen von Indigweiss der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P.

Nr. 137 884) besteht darin, dass man alkalische Küpenlösungen mit Borsäure bis zum Eintritt von Fluorescenz und saurer Reaction vermischt. — Es wurde die Beobachtung gemacht, dass Borsäure sich der Indigoküpe gegenüber anders als andere für diesen Zweck in Betracht kommende Säuren verhält. Versetzt man nämlich alkalische Indigweisslösungen mit Borsäure im Ueberschuss, so erhält man keine Fällung von Indigweiss, sondern klare, saure Lösungen desselben. Diese Lösungen unterscheiden sich schon äusserlich von sauren Indigweisssuspensionen dadurch, dass sie stark fluoresciren und sich, ähnlich den alkalischen, oberflächlich mit einer Haut von Indigblau überziehen. Derartige saure Küpen haben die werthvolle Eigenschaft, die gelöste Leukoverbindung an die Faser, sowohl die thierische wie die pflanzliche, rascher und leichter abzugeben als gleich concentrirte, auf übliche Art hergestellte, schwach alkalische Küpenlösungen, oder als aus solchen mit Essigsäure oder schwefliger Säure dargestellte saure Suspensionen von Indigweiss. — Bekanntlich färbt eine in letztgenannter Weise dargestellte Wollküpe die Faser schon stärker an als eine alkalische Küpe. Die mit Borsäure angesäuerten Küpen besitzen jedoch die bemerkenswerthe Eigenschaft, Wolle bei der gleichen Anzahl von Zügen noch stärker als die bisher bekannten sauren Küpen anzufärben. Noch auffallender ist der Erfolg bei der Baumwolle; während nämlich diese in essigsaurer Küpe bekanntlich schwächere Färbungen als in alkalischer liefert, werden unter den gleichen Bedingungen in der borsauren Küpe noch bedeutend dunklere Färbungen erhalten. Ein weiterer Vortheil der mit Borsäure bereiteten sauren Küpe besteht darin, dass das Indigweiss, da es sich wirklich in Lösung befindet, die zu färbende Faser besser und gleichmässiger durchdringt als die bisher bekannten sauren Küpen, in denen das Indigweiss bloss suspendirt war. Die Folge davon ist besseres Durchfärben sowie erhöhte Gleichmässigkeit und Reibechtheit der erzielten Färbungen. — I. Herstellung einer klaren, sauren Indigweisslösung zum Färben von Wolle: Bereitung der Stammküpe: 10 k Indigo rein von 20 Proc. werden mit 4,5 *l* Natronlauge von 25° B. und 30 *l* concentrirter Hydrosulfitlösung angerührt und mit 50° auf 70 *l* gebracht. Die Mischung wird stehen gelassen, bis der Indigo vollständig gelöst ist. Zur Bereitung des Färbebades wird eine Flotte von 1,2 cbm Wasser von 50° beschickt mit 20 *l* obiger Stammküpe, umgerührt und versetzt mit 3,3 k Borsäure, die vorher in feiner Form in Wasser angeteigt worden ist. Das Indigweiss wird hierbei aus der Lösung nicht ausgefällt. Die letztere zeigt starke Fluorescenz und färbt blaues Lakmuspapier unmittelbar roth. Das Färben geschieht auf die übliche Art, indem die Wolle 20 Minuten bis $^1/_2$ Stunde im Bade bewegt und dann an der Luft vergrünt wird. — II. Zur Herstellung einer klaren, sauren Indigweisslösung zum Färben von Baumwolle geschieht die Bereitung der Stammküpe auf die gebräuchliche Art mit 6 k Indigo rein von 20 Proc., 1,2 k Zinkstaub, 2,5 k gebranntem Kalk, 20 *l* Wasser von 60°. Das Färbebad wird bereitet durch Eintragen der von dem Kalkschlamm befreiten Stammküpe in eine

Flotte von 10 hl kaltem Wasser, in welchem zuvor 3 k Borsäure aufgelöst wurden. Die Anzeichen für saure Reaction sind die gleichen wie bei dem Färbebad des Beispiels I. Das Färben geschieht in der allgemein üblichen Art. — In ähnlicher Weise kann jede andere alkalische oder neutrale Indigoküpe in eine saure Indigweisslösung übergeführt und zum Färben benutzt werden. (Vgl. J. 1901, 538.)

Verfahren zur Herstellung einer leicht löslichen, hoch concentrirten Paste aus Indigo der Chemischen Fabrik Opladen (D. R. P. Nr. 131 118) ist dadurch gekennzeichnet, dass man zu einem Gemisch von natürlichem oder künstlichem Indigo und einem Metall (Zink, Zinn, Eisen) in fein vertheilter Form unter beständigem Umrühren langsam und allmählich concentrirtes Ammoniak hinzufügt und nach einigen Stunden das erhaltene Product durch Abpressen von der anhaftenden Flüssigkeit befreit. — Man rührt in einem geschlossenen, mit Rührwerk versehenen Kessel 10 k Indigo rein BASF (Bad. Anilin- u. Sodafabrik) oder die entsprechende Menge natürlichen Indigos mit 4 bis 5 k Zinkstaub zusammen, bis beide gut mit einander vermischt sind. Sodann fügt man unter fortgesetztem Umrühren langsam und allmählich 10 bis 12 *l* 25proc. Ammoniak hinzu und setzt das Umrühren noch einige Zeit fort, nachdem man die Gesammtmenge des Ammoniaks hinzugefügt hat. Das erhaltene Product wird abgepresst und enthält, wenn man mit Indigo rein BASF gearbeitet hat, etwa 75 Proc. Indigweiss. — Anstatt Zinkstaub kann man auch Zinn oder Eisen benutzen. Man muss jedoch alsdann etwa gleiche Gewichtsmengen von Metall und von Indigo und etwa die drei- bis vierfache Menge concentrirtes Ammoniak zur Reduction anwenden. Die so erhaltene Paste wird in der üblichen Weise benutzt und eignet sich nicht nur zum Ansetzen einer Küpe, sondern in Verbindung mit einem Verdickungsmittel zum Drucken mit Indigo. Die Küpe selbst bedarf keines Zusatzes von Alkali, wodurch jede Schädigung der Faserstructur vermieden ist. Ausserdem haftet der Indigo in Folge der Abwesenheit von fixem Alkali viel fester an der Faser, so dass man mittels eines einzigen Bades sehr tiefe Farbennüancen ausfärben kann. — Man kann eine mit einer solchen Indigopaste hergestellte Küpe auch zum Färben von Seide benutzen, was bei Gegenwart von fixen Alkalien ausgeschlossen ist. Die erhaltenen Farben zeichnen sich durch Reinheit und Lebhaftigkeit der Töne aus und haften fest an der Faser. — Selbstverständlich kann man auch die Indigopaste im Verein mit anderen Farbstoffen benutzen. So erhält man z. B. bei Anwendung von Indigopaste mit Gallocyanin BS oder RS rothe Töne, sowohl beim Färben in der Küpe, als auch beim Drucken.

Verfahren zur Reduction von Indigo mittels Ammoniak und fein vertheilter Metalle (Zink, Zinn, Eisen) derselben Fabrik (D. R. P. Nr. 131 245) besteht darin, dass man bei der Reduction des Indigos die Temperatur unter 5° hält, zum Zwecke, die bei höheren Temperaturen stattfindende Zersetzung des Indigos bez. des Indigweiss

zu verhüten. — Man mischt in einem mit Rührwerk und doppelter Wandung versehenen Kessel 10 k Indigo mit 4 bis 5 k Zinkstaub innig und fügt diesem Gemisch etwa 15 *l* concentrirtes Ammoniak hinzu. Das Durchkneten wird einige Stunden unter Luftabschluss fortgesetzt, bis vollständige Reduction eingetreten ist. Der Inhalt des Kessels wird vor Zusatz des Ammoniaks von aussen stark gekühlt, so dass selbst nach dem vollständigen Zusatz des letzteren und während der ganzen Zeit des Umrührens bis nach beendeter Reduction die Temperatur 5° niemals übersteigt. — Man kann das Verfahren ausser zur Herstellung löslicher Pasten aus Indigo auch zur directen Herstellung von Küpenlösungen benutzen.

Färben von Indigo in der Küpe. Nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (Patentanmeldung) bestand bisher der einzige Weg, mit Indigo tiefe reib- und waschechte Färbungen auf thierischer und pflanzlicher Faser zu erzielen, deshalb daraus, durch mehrfache Wiederholung der Färbeoperationen den Indigo in genügender Menge auf der Faser zu fixiren, d. h. in mehreren Zügen zu färben. Diese Methode erfordert jedoch sehr viel Zeit und viel Handarbeit und ist daher sehr kostspielig. — Es ist nun gelungen, das umständliche und zeitraubende Färben in mehreren Zügen zu vermeiden, und es wurde ein Verfahren gefunden, Indigofärbungen von viel grösserer Farbtiefe in einem Zug auf der Faser wasch- und reibecht zu fixiren, als es bisher möglich war. Es wurde nämlich gefunden, dass die Affinität des freien Indigoweiss zur Faser, sowohl pflanzlicher als thierischer, viel grösser ist als die des Indigoweissnatrons oder Kalksalzes, wie sie in den bisher gebräuchlichen Küpen stets vorhanden sind. Nur war es nach den bisherigen Kenntnissen der Indigofärberei nicht möglich, in einer Küpe, die das freie Indigweiss enthielt, d. h. in einer neutralen oder sogar sauren Küpe Färbungen zu erzielen, denn das freie Indigweiss verhält sich wie eine Säure, die zu ihrer Lösung eines Ueberschusses von Alkali bedarf und aus der Lösung durch schwache Säuren, selbst durch Kohlensäure, unlöslich abgeschieden wird und in dieser ausgeschiedenen Form, wie vorauszusehen, keine Affinität zur Faser mehr besitzt. — Es wurde nun gefunden, dass es gelingt, durch Zusatz gewisser Substanzen, wie z. B. Gummi, Leim, Gelatine, Dextrin, Stärkekleister u. s. w., das Ausfällen des Indigweiss in den neutralen oder sogar sauren Küpen zu verhindern, und es gelingt in derartig beschickten Küpen, in einem Zuge reibechte Färbungen von einer Farbtiefe zu erhalten, wie man sie bisher nur durch Färben in mehreren Zügen bekommen konnte. — Das Wesen dieses Verfahrens besteht also darin, dass man zu der nach üblicher Weise hergestellten Küpe eine Substanz zusetzt, welche die Eigenschaft besitzt, das Indigweiss in neutraler oder saurer Flüssigkeit in Lösung zu halten, und dass man dann nicht die Küpe während des ganzen Färbeprocesses alkalisch hält, sondern dieselbe, während sich das Arbeitsgut in der Küpe befindet, durch allmählichen Zusatz von Säuren oder sauren Salzen bis zur neutralen oder sogar sauren Reaction bringt.

Auch ist es zulässig, das Absättigen des Alkalis, statt während des Färbeprocesses, unmittelbar vor dem Eingehen mit dem Arbeitsgute vorzunehmen. Zum Ansäuern der Küpe hat sich am besten eine verdünnte Lösung von Natriumbisulfit oder eine wässerige Lösung von schwefliger Säure bewährt, doch können auch andere saure Salze oder Säuren, wie Milchsäure, Salzsäure, Essigsäure u. s. w., Anwendung finden, welche mit den in der Küpe befindlichen Salzen keine unlöslichen Niederschläge geben. Von den in der Praxis verwendeten Küpen liefert die Hydrosulfitküpe die günstigsten Resultate, während die Küpen, welche einen Bodensatz haben, wie z. B. die Zinkstaubkalk- und Eisenvitriolkalk-Küpe, sich weniger für diese Färbemethode eignen, da der Bodensatz den grössten Theil des zur Lösung des Indigweiss zugesetzten Körpers mechanisch zu binden scheint; nur in dem Falle, dass die klare Küpenflüssigkeit von dem Bodensatz abgezapft wird, geben auch diese Küpen bessere Resultate. Das Verfahren eignet sich sowohl für thierische als auch für pflanzliche Faser, für die Färberei von Stück, Garn oder losem Material und dürfte vor Allem für die Apparatenfärberei grossen Werth besitzen. Man erzielt bei fast vollständiger Erschöpfung der Flotten in einem Zuge Küpenfärbungen von einer Farbtiefe, wie sie sonst nur in mehreren Zügen erreichbar waren. Die Durchfärbung ist eine vorzügliche, die Walk- und Reibechtheit eine grössere, wie die gleich tiefer, auf gewöhnlichem Wege hergestellten Färbungen. Ausserdem wird nach diesem Verfahren die Festigkeit der Faser, der Glanz und die Spinnfähigkeit namentlich von Wollmaterial durch die kürzere Arbeitsdauer und das Arbeiten in nicht alkalischer Küpe viel mehr erhalten als bei gewöhnlichen Küpenfärbungen. — Beispiel: Blau auf 50 k Kammzug, gefärbt auf dem Obermaier-Apparat: Zur Darstellung des Hydrosulfits (2 hl) werden 24 *l* Natriumbisulfit von 38 bis 40° Bé. mit 150 *l* Wasser von 20 bis 25° verdünnt, alsdann 4 k Zinkstaub, die mit Wasser angeteigt sind, langsam unter Rühren hinzugegeben und noch $^1/_2$ Stunde gerührt. Alsdann werden 3 bis 4 Stunden gebrannter Kalk (je nach dessen Ausgiebigkeit) mit Wasser gelöscht und mit 20 *l* Wasser zu Milch angerührt und nach einer weiteren $^1/_2$ Stunde der Hydrosulfitlösung zugesetzt. Das Ganze wird 1 Stunde nach dem letzten Zusatz ruhen gelassen und die klare Lösung abgezogen. — Zum Ansatz der Stammküpe werden 5 k gemahlener reiner Indigo (100proc.) und 6 *l* Natronlauge von 40° B°. (d. h. das Mindestmaass von Alkali, das nothwendig ist, um den angewendeten Indigo in das Indigweiss-Natronsalz überzuführen) mit 10 *l* verdünnt, alsdann 180 *l* obiger Hydrosulfitlösung hinzugegeben und so lange auf 60° erwärmt, bis aller Indigo gelöst und reducirt ist. — Zum Färben wird der Apparat mit 50 k genetztem Kammzug beschickt, mit der nöthigen Menge Wasser (je nach der Grösse der Maschine) gefüllt und diese auf 50° erwärmt. Alsdann werden 40 *l* obiger Stammküpe (enthaltend 1 k Indigo, 100proc.) in den Apparat gesetzt. Hierauf werden 5 *l* Leimlösung (1:10) hinzugegeben und darauf mittels Tropfapparates $6^1/_2$ *l* Bisulfit von 40° Bé., mit Wasser

verdünnt, hinzugegeben, bis die Küpe sauer reagirt. Nach weiteren 15 Minuten ist die Küpe fast oxydirt. (Z. Farben. 1902, 452.)

Befestigung von in alkalischer Druckfarbe fein vertheiltem Indigo auf mit Glukose vorbehandelten pflanzlichen Fasern nach Kalle & Cp. (D. R. P. Nr. 122033) besteht darin, dass man die nach dem Aufdruck scharf getrockneten Drucke in Abwesenheit von Luft unter Vermeidung eines Feuchtwerdens der Drucke bei Temperaturen über 104° dämpft. — Das bisher in der Kattundruckerei ausgeübte Verfahren zum Bedrucken der Gewebe mit fertigem Indigo bestand darin, dass die stark alkalische Druckfarbe auf mit Glukose präparirtem Gewebe aufgedruckt und nach dem Trocknen mit feuchtem Dampf sehr kurz (einige Secunden) bei Abwesenheit von Luft gedämpft wurde. Dieses Verfahren gab wohl brauchbare Ergebnisse, war aber mit dem Fehler einer grossen Unsicherheit behaftet. Es wurde nun gefunden, dass, wenn man das Dämpfen mit trockenem Dampf und bei einer 104° übersteigenden Temperatur ausführt, man stets gleichbleibende, sichere Ergebnisse ohne Rücksicht auf die Dämpfzeit, welche selbst bis auf eine Stunde ausgedehnt werden kann, erzielt. Dadurch wird es ermöglicht, mit dem Indigo gleichzeitig auch andere Dämpffarben zu fixiren, was bei der bisherigen Aufführungsart des sog. Schlieper und Baum'schen Verfahrens vollständig ausgeschlossen war. — Im Besonderen richtet sich die Temperatur des Dämpfens nach dem Gehalt der Druckfarbe an Indigo; bei Verwendung einer Druckfarbe von 30 g Indigosalz erzielt man die günstigsten Ergebnisse an Tiefe und Lebhaftigkeit des Tones erst bei einer Dämpftemperatur von etwa 108°, bei einer Druckfarbe mit 60 g Indigosalz auf 1 k erst bei 112 bis 113°. — Z. B.: Der Stoff wird mit einer Lösung von 250 g Traubenzucker in 750 g Wasser präparirt, getrocknet und alsdann mit der Druckfarbe bedruckt. — 1. Druckfarbe für helle Töne: 425 g Britishgum verkocht man mit 225 g Wasser, fügt 40 g Türkischrothöl hinzu und rührt in die entstandene Verdickung 30 g Indigosalz, gelöst in 30 g Wasser ein. Hierauf gibt man unter stetigem Rühren nach und nach 550 g Natronlauge von 40° B. zu. — 2. Druckfarbe für dunklere Töne: 125 g Britishgum werden mit 205 g Wasser verkocht und in diese Verdickung 60 g Wasser eingerührt. Unter weiterem Rühren lässt man nun allmählich 550 g Natronlauge von 45° B. einfliessen. — 3. Druckfarbe für tiefere Töne: 125 g Britishgum werden mit 150 g Wasser verkocht und in diese Verdickung 175 g Indigoteig von 20 Proc. eingerührt und nach und nach mit 550 g Natronlauge von 45° B. versetzt. — Man trocknet, dämpft 15 bis 30 Minuten bei 108° bez. bei 112 oder 116°, entwickelt im Wasser, säuert schwach und spült nochmals. (Vgl. J. 1901, II, 542.)

Färben mit Schwefelfarbstoffen der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. (D. R. P. Nr. 129281). Die durch die Schwefelalkalischmelze erhaltenen sog. Schwefelfarbstoffe, wie Noir-Vidal (Vidal-Schwarz), Katigenschwarzbraun, Katigenschwarz, Immedialschwarz u. s. w., haben bekanntlich im Verlaufe kurzer Zeit eine grosse Bedeutung in der

Färbereitechnik erlangt, obschon ihre Anwendung nicht unwesentliche Unzuträglichkeiten mit sich bringt, welche in erster Linie in Ungleichmässigkeit der Färbungen und mehr oder minder starkem Bronziren und Abrussen derselben bestehen. Es ist nun gelungen, ein Färbeverfahren aufzufinden, welches gestattet, diese Unannehmlichkeiten bei Verwendung der Schwefelfarbstoffe in einfachster Weise zu vermeiden. Während bekanntlich die erwähnten Farbstoffe allgemein unter Zusatz von Schwefelalkali (Natriumsulfid oder Natriumpolysulfid) gefärbt werden, besteht das neue Färbeverfahren darin, dass man dem Färbebade an Stelle des Schwefelalkalis Alkalisulfhydrat zusetzt. Auch die Sulfhydrate der alkalischen Erden sind mit gleichem Erfolge verwendbar. Durch diesen Zusatz wird die sonst unvermeidliche theilweise Oxydation der Farbstoffe während des Färbevorganges, welche die Ungleichmässigkeit sowie das Bronziren und Abrussen der Färbungen hervorruft, vollkommen vermieden. — Z. B.: Man löst 20 g Katigenschwarz SW unter Zusatz von 40 *l* einer 50proc. Lösung von Natriumsulfhydrat in 50 *l* heissen Wassers auf und trägt diese Lösung in den mit 16 hl kochenden Wassers und 8 k calcinirter Soda beschickten Färbebottich ein. Nach Zusatz von 50 k Kochsalz geht man mit 100 k Baumwollgarn kochend ein, dreht den Dampf ab und zieht in der allmählich erkaltenden Flotte eine Stunde lang um. Alsdann wird die Waare in üblicher Weise ausgequetscht, gründlich gespült und getrocknet.

Färben mit Schwefelfarbstoffen auf dem Jigger[1]). Nach Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter-Meer (D. R. P. Nr. 130 849) stösst die Verwendung der meisten Schwefelfarbstoffe beim Färben auf dem Jigger auf grosse Schwierigkeiten. Die gefärbten Stücke zeigen missfarbige Ränder, vermuthlich hervorgerufen durch die Oxydation an der Luft, welche bewirkt werden kann 1. durch das Trockenwerden der Ränder, 2. durch die hohe Temperatur. Versuche, diesem Uebelstande abzuhelfen, haben dahin geführt, dass derselbe auf einfache Weise behoben werden kann, dadurch, dass man die Ränder der ablaufenden Rolle ständig mit kaltem Wasser begiesst, wodurch die hohe Temperatur herabgedrückt wird. Wesentlich hierbei ist, dass der Zufluss stetig und die Flüssigkeit kalt ist. Die Zuführung des Wassers geschieht am besten mit Hilfe einer an die Wasserleitung angeschlossenen Brause. Zur besseren Vertheilung des Wassers kann noch eine Rolle, welche mit einem elastischen Stoffe überzogen ist und einen gelinden Druck auf die Ränder ausübt, unterhalb der Brause angebracht werden. Statt Wasser kann auch kalte, ev. mit Wasser verdünnte Flotte, mit oder ohne Zusatz von Schwefelnatrium, Farbstofflösung oder Schwefelnatriumlösung, verwendet werden.

Verfahren zur Erhöhung der Lagerbeständigkeit von mit Schwefelfarbstoffen gefärbter Pflanzenfaser

1) Vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, 15. Aufl., Bd. 2, S. 118.

der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation (D. R. P. Nr. 134 399) besteht darin, dass man die Ausfärbungen in alkalischer Lösung mit Natriumsuperoxyd, Ferricyankalium, Kaliumpermanganat, Natriumhypochlorit, Kaliumchromat behandelt. — Beispiele: I. Die in der üblichen Weise mit Schwefelschwarz T des Handels gefärbte Baumwolle wird in einer Flotte nachbehandelt, welche im Liter 1 bis 2 cc Natronlauge von 40° B. und so viel Natriumhypochlorit enthält, als $^1/_4$ Proc. vom Gewicht der Waare an activem Chlor entspricht. Man geht bei Handwärme ein und treibt bis zum Kochen. Die Waare wird gut gespült und getrocknet. — II. Das Nachbehandlungsbad wird angesetzt mit 2 Proc. neutralem Chromat und 10 Proc. Natronlauge von 40° B. (vom Gewicht der Waare); man geht mit der vermittels Schwefelschwarz T gefärbten Waare bei mässiger Temperatur ein, treibt zum Sieden und hält eine halbe Stunde im Kochen. An Stelle der Natronlauge können 5 Proc. calcinirte Soda angewendet werden. — III. Man färbt die Waare in der üblichen Weise mit Katigenschwarz und bringt sie in ein Bad, welches 5 Proc. Natriumsuperoxyd enthält. Man geht bei gewöhnlicher Temperatur ein, treibt langsam zum Kochen und behandelt dann noch eine halbe Stunde in kochendem Bade. — Die Widerstandsfähigkeit von Garnen, welche in der beschriebenen Weise nachbehandelt wurden, ist ganz bedeutend höher. Wie Versuche gezeigt haben, besitzen Garne, welche mit Schwefelschwarz T gefärbt und in der im Beispiel I bez. II beschriebenen Weise behandelt waren, bei lang anhaltender Einwirkung mit heisser feuchter Luft durchschnittlich noch 98,6 bez. 96 Proc. ihrer Festigkeit. Bei den mit Natriumsuperoxyd nachbehandelten Färbungen betrug die Festigkeit noch 97,2 Proc. Mit Soda und Chromat bez. Natriumsuperoxyd nachbehandeltes Katigenschwarz besass nach dem Dämpfen mit heisser feuchter Luft eine Festigkeit von 92,7 bez. 91,4 Proc. der ursprünglichen. Das Verfahren kann auch auf andere geschwefelte Farbstoffe des Handels mit dem gleichen Erfolg Anwendung finden. — IV. Die Waare wird in üblicher Weise mit Schwefelschwarz T gefärbt und dann eine halbe Stunde lang in einem kochenden Bade nachbehandelt, welches 5 Proc. Natronlauge von 40° B. und $^1/_4$ Proc. Kaliumpermanganat (beides vom Gewicht der Waare) enthält. — V. Wird die Nachbehandlung mittels Ferricyankalium ausgeführt, so setzt man das Bad mit 5 Proc. Natronlauge von 40° B. und 2,5 Ferricyankalium (beides vom Gewicht der Waare) an und behandelt die gefärbte Waare in diesem Bade bei Siedetemperatur etwa eine Stunde lang nach.

Kryogenschwarzausfärbungen. Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 131 961) hat die Beobachtung gemacht, dass Chrombisulfat ausserordentlich stark bläuend auf Kryogenschwarz wirkt, und zwar macht sich dieser Einfluss sowohl im Ueberschein wie in der Aufsicht geltend. Die so erhaltenen Färbungen sind bei hinreichender Intensität von grosser Schönheit, tiefblauschwarz bei im Uebrigen unverminderten Echtheitseigenschaften. Aehnliche, aber dem

Grad nach geringere Effecte werden auch bei Färbungen anderer schwarzer Schwefelfarbstoffe, z. B. Immedialschwarz V extra, FF extra, NB, Katigenschwarz TG, erzielt. Diese Wirkung kann mit keiner der bisher üblichen Nachbehandlungsweisen erzielt werden. Man kann sie auffallender Weise auch nicht dadurch erzielen, dass man eines der sonst üblichen Chromsalze zusammen mit Natriumbisulfit anwendet. Man erhält durch solche Gemische zwar eine deutlich bläuende Wirkung wie auch mit Bisulfit allein, doch ist dieselbe mit derjenigen des Chrombisulfits weitaus nicht vergleichbar. Es handelt sich also in unserem Verfahren um eine Wirkung des Chroms in directer Bindung mit schwefliger Säure. — Z. B.: Man färbt 100 k Baumwolle mit 20 Proc. Kryogenschwarz B, 10 Proc. Schwefelnatrium, 10 Proc. Soda und 60 Proc. Kochsalz; nach dem Spülen geht man kalt ein in ein Bad von 20 hl Wasser, in welchem gelöst sind 12 bis 20 *l* Chrombisulfit (28° B.), und erwärmt während ungefähr $^1/_2$ Stunde auf 60°.

Verfahren der Nachbehandlung von schwarzen Ausfärbungen directfärbender Schwefelfarbstoffe auf Baumwolle besteht nach Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 127465) darin, dass man die Ausfärbungen mit Lösungen von Chromoxydsalzen heiss nachbehandelt. — Die directfärbenden schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffe, wie Immedialschwarz, Vidalschwarz, Katigenschwarz u. s. w., werden in der Regel nach dem Färben noch einer Nachbehandlung auf der Faser unterworfen, um die Nüance zu verbessern oder zu entwickeln und vollkommene Fixirung herbeizuführen. Die Nachbehandlung mit der bisher hierzu fast ausschliesslich verwendeten freien Chromsäure äussert jedoch einen schädlichen Einfluss auf die Structur der Baumwollfaser, und es ist eine bekannte Thatsache, dass Vidalschwarzfärbungen, welche eine energische Oxydation erfordern, nach einigem Lagern mürbe werden. — Es wurde nun gefunden, dass Chromoxydsalze ein vorzügliches Fixirungsmittel für die Gruppe der Schwefelfarbstoffe sind. Behandelt man Färbungen von Immedialschwarz z. B. mit Chromalaun, so werden die Färbungen voller und gedeckter, genau wie bei der Nachbehandlung mit Chromat. Die Walkechtheit und besonders auch die Reibechtheit der mit Chromsalzen behandelten Färbungen entsprechen den höchsten Anforderungen. Eine Schwächung der Faser aber ist hierbei absolut nicht zu beobachten. — Es versteht sich, dass bei Farbstoffen, welche erst durch Oxydation entwickelt werden, wie Vidalschwarz, die Verwendung des Chromats nicht durch die Chromoxydbehandlung ersetzt werden kann. Doch hat es sich gezeigt, dass auch in diesem Falle die Nachbehandlung mit Chromoxydsalzen dadurch grossen Vortheil bietet, dass ein relativ kleiner Chromatzusatz genügt und daher die Veränderung der Faser geringer ist. — Die Ausführung der Nachbehandlung geschieht z. B. in der Weise, dass die gut gespülten Färbungen in ein etwa 80° warmes Bad, welches je nach Farbstoff und Farbtiefe 3 bis 5 Proc. Chromalaun (berechnet auf das Gewicht der Baumwolle) enthält, gebracht und etwa 1 Stunde darin umgezogen werden. Diese Nach-

behandlung kann natürlich auch in ähnlicher Weise auf mechanischen Färbeapparaten vorgenommen werden. Statt Chromalaun können andere Chromoxydsalze, namentlich essigsaures Chromoxyd, verwendet werden. — In ganz analoger Weise geschieht die Nachbehandlung von Vidalschwarz, Kryogenschwarz, St. Denisschwarz, Anthrachinonschwarz u. s. w. — Durchweg geben die mit Chromsalzen nachbehandelten Färbungen grünlichere Nüancen als die mit Chromsäure oxydirten. Dieser Nüancenunterschied ist deshalb von besonderer Wichtigkeit, weil das echteste bis vor Kurzem bekannte Baumwollschwarz, das Anilinoxydationsschwarz, eine ausgesprochen grünlichschwarze Nüance zeigt und daher die neue Färbemethode zu Ergebnissen führt, welche auch in dieser Hinsicht den Ersatz des Anilinschwarz erleichtern.

Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser. Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 129 477) haben die Beobachtung gemacht, dass braunfärbende Schwefelfarbstoffe von der Art des Immedialbraun, Katigenbraun, Katigengelbbraun, Katigenschwarzbraun, Kryogenbraun, Immedialbronze, Sulfogen S, Duropheninbraun, Kyrogenbraun u. s. w., welche als solche sehr wenig reactionsfähig sind, in der Form, in welcher sie aufgefärbt auf der Baumwollfaser vertheilt sind, sich mit kräftig wirkenden Diazokörpern, wie Nitrodiazobenzol und Nitrodiazotoluol vereinigen lassen. Hierbei entstehen neue Farbkörper, welche häufig durch gelbere Nüance von den ursprünglichen Farbkörpern sich unterscheiden; zugleich wird die Intensität erhöht und die Walkechtheit vollständig. Von praktischem Werth ist das Verfahren namentlich deshalb, weil die gelben vollen Nüancen, welche aus diesen Farbstoffen erhalten werden, in der Färberei besonders erwünscht sind. — Zur Ausführung des Verfahrens verfährt man z. B. in der Weise, dass man zuerst nach bekanntem Verfahren die Farbstoffe auffärbt, gut auswäscht und dann in einem zweiten Bade mit einer p-Nitrodiazobenzollösung behandelt. Je nach der Tiefe der Färbung verwendet man 0,5 bis 2 Proc. diazotirtes Nitranilin, vom Gewicht der Baumwolle gerechnet. Man lässt kurze Zeit im Bade, windet gut ab, spült und trocknet. — Bei diesem Verfahren können die fertigen Nitrodiazobenzol-Präparate, wie Nitrazol C, Nitrosamin, Azophor vortheilhaft Benutzung finden. Statt p-Nitranilin kann mit gleichem Erfolge m-Nitranilin oder Nitrotoluidin verwendet werden.

Verfahren zum Reserviren von Casella & Cp. (D. R. P. Nr. 130 628) besteht darin, dass man Baumwollgewebe mit einer Druckmasse, welche Salze von Zink, Kupfer, Mangan, Blei oder Nickel enthält, bedruckt und dann mit Schwefelfarben ausfärbt. Um weisse oder andersfarbige Druckeffecte beim Färben mit Schwefelfarbstoffen herzustellen, bediente man sich bisher der sog. Chlorat-Aetzen. Tiefe Färbungen werden jedoch durch Chlorat-Aetze nur unvollkommen angegriffen, so dass dieses Verfahren den Anforderungen der Praxis nicht ganz genügt. Es wurde nun gefunden, dass die Herstellung von Druckeffecten bei Anwendung von Schwefelfarben viel einfacher und besser

möglich ist, wenn das Baumwollgewebe mit Metallsalzen bedruckt wird, welche mit den Schwefelfarben unlösliche Lacke geben und so verhindern, dass an den bedruckten Stellen die Baumwolle angefärbt wird. Als solche schützende lackgebende Salze haben sich in erster Linie die Zink-, Kupfer-, Mangan-, Blei- und Nickelsalze erwiesen, und zwar können hierzu beliebige Salze dieser Metalle, z. B. Acetate, Sulfate, Nitrate, benutzt werden, oder auch Gemische verschiedener Metallsalze. — Man bedruckt das Baumwollgewebe mit einer Reserve, bereitet aus

200 g Zinksulfat,
200 „ Wasser,
250 „ Porzellanthon (Chinaclay),
350 „ Gummilösung,

welche zusammen gekocht und nach dem Erkalten verwendet wird. Nach dem Drucken wird die Waare getrocknet und in kalter oder lauwarmer Flotte ausgefärbt, welche beiläufig wie folgt zusammengesetzt ist. Für 50 k Waare in 10 hl Flotte:

10 k Immedialschwarz,
6 „ Schwefelnatrium,
10 „ Dextrin, gelblich,
15 „ Kochsalz,
2 „ Türkischrothöl.

Nach dem Färben wird das Gewebe zur Entfernung der Reserve gut gewaschen, schwach abgesäuert oder geseift. — Wenn Bleisalze zur Anwendung kommen, kann das Gewebe nach dem Färben mit Schwefelfarbstoffen durch ein Bad mit doppelchromsaurem Kali passirt werden, wodurch man gelbe Effecte erzielt. — Statt Immedialschwarz können in gleicher Weise sämmtliche anderen Schwefelfarbstoffe mit einigen Modificationen beim Färben Verwendung finden (z. B. Immedialblau, Melanogenblau und Kryogenbraun); es ist nur darauf Bedacht zu nehmen, dass das Färben in kaltem oder lauwarmem Bade zu erfolgen hat. — Versuche haben zu dem Ergebniss geführt, dass die sämmtlichen zum Reservagedruck verwendeten Metalle in gleicher Weise lackbildend wirken. Wäre dies nicht der Fall, so müssten durch Wechselwirkung der Metalle mit dem Schwefelalkali die verschiedenen Schwefelmetalle auf der Faser gebildet werden, und beispielsweise bei einer Reserve, welche Bleisalze enthält, dürften dann schliesslich keine weissen, sondern braune oder schwarze Effecte entstehen. Verwendet man nun die Schwefelmetalle, z. B. Schwefelzink, zur Reservageverdickung statt der Salze dieses Metalls, so bleibt der gewünschte Erfolg aus, die bedruckten Stellen bleiben zwar heller, aber nicht weiss. Benutzt man Schwefelkupfer statt Kupfersulfat, so werden die bedruckten Stellen braun. Aehnliche Erscheinungen beobachtet man, wenn man nach der Vorschrift Metallsalze aufdruckt, zuerst durch ein Schwefelkalibad passirt und dann in das Farbstoffbad eingeht. Der Vorgang ist so zu erklären, dass an der Oberfläche der bedruckten Stelle der Farbstoff mit dem Metallsalz eine undurchdringliche Lackschicht bildet, welche sowohl

den Farbstoff als auch das Schwefelnatrium verhindert, zur Faser zu gelangen. Sobald dann durch Dämpfen die Verdickung fortgenommen wird, löst sich auch die Oberflächenschicht mit ab.

Färben von thierischen Fasern mit Schwefelfarbstoff. Nach Angabe der Gesellschaft für chemische Industrie (D. R. P. Nr. 130 848) haben sich diese Farbstoffe bis jetzt in der Färberei der thierischen Fasern sowie der gemischten Gewebe, wie z. B. Halbseide, kaum Eingang verschaffen können. Bestrebungen, welche darauf hinzielten, diese ausgezeichneten Farbstoffe auch für diese Zwecke zu verwenden, scheiterten an der Eigenschaft der thierischen Faser, durch Alkalien leicht angegriffen zu werden; diese aber sind in Form von Schwefelnatrium in den meisten Schwefelfarbstoffen schon vorhanden und zum Auflösen und echten Färben mit Schwefelfarbstoffen bisher so gut wie unvermeidlich. Es wurde nun gefunden, dass dieser Missstand durch die Anwendung eines schwefelammoniakalischen Bades beseitigt werden kann. Dies geschieht entweder durch Auflösen des Farbstoffes in Schwefelammon oder durch Zusatz von Ammoniaksalzen zum schwefelalkalischen Bade, wodurch eine Umsetzung in ein schwefelammoniakalisches Bad bewirkt wird. Letzteres Verfahren ist in den meisten Fällen aus verschiedenen Gründen rathsamer. Fast alle Schwefelfarbstoffe in Handelsform enthalten Schwefelnatrium, welches auch in ammoniakalischem Bade zerstörend wirken kann; ferner ist Schwefelammonium ein sehr veränderliches, jetzt nur selten in den Grosshandel gelangendes Reagens, und häufig ist eine Lösung des Farbstoffes in Schwefelnatrium mit nachheriger Umsetzung desselben mit Ammoniaksalzen in eine schwefelammoniakalische Lösung leichter zu bewirken, als eine directe schwefelammoniakalische Lösung. — Man färbt nach den sonst für Schwefelfarbstoffe gebräuchlichen Vorschriften. In den meisten Fällen ist ein Zusatz von Soda, falls unschädlich, zu empfehlen. Bei Seide und Halbseide kann das Färben mit dem Degummiren vereinigt werden. Auch können Zusätze, welche die Erreichung gleichmässiger Nüancen befördern oder sonstige Vortheile bieten, wie Dextrin, Bastseife, Türkischrothöl, gemacht werden. Die erhaltenen Färbungen können sowohl in gebräuchlicher Weise mit Metallsalzen nachbehandelt, mit anderen Farbstoffen übersetzt, als auch mit Oxydationsmitteln, wie Wasserstoffsuperoxyd, Luft u. s. w. entwickelt werden. — Z. B. man löst 6 Th. Pyrogendirectblau mit 18 Th. krystallisirtem Schwefelnatrium und 2,4 Th. Soda in 1 Th. der Flotte, welche man auf 1000 Th. verdünnt, und setzt derselben noch 15 Th. Salmiak und 15 Th. Dextrin zu. Man geht mit der Waare, z. B. 50 Th. Halbseide, in die 70 bis 80° warme Flotte ein, setzt 50 Th. Kochsalz in zwei Partien zu und färbt 1 Stunde bei 80 bis 90° unter gutem Hantiren, wobei man vermeidet, den Stoff allzu sehr der Luft auszusetzen. Nach dem Färben wird gespült und in gebräuchlicher Weise avivirt und appretirt. — In ähnlicher Weise wie mit Pyrogendirectblau wird z. B. mit Pyrogenschwarz, Eclipsschwarz, Immedialschwarz, Pyrogengrau, Pyrogenbraun, Pyrogengrün, Pyrogen-

olive und Pyrogengelb gefärbt. — Selbstverständlich können die obigen Verhältnisse je nach Art der angewendeten Apparate oder des zu färbenden Stoffes variiren. So ist z. B. beim Färben auf dem Jigger oder dem Foulard die Flotte bedeutend kürzer zu halten, und beim Färben von Wolle und Halbwolle ist die Sodamenge zu verringern. Auch gelten hier alle sonstigen Vorsichtsmaassregeln, welche beim Färben mit Schwefelfarbstoffen üblich sind und wie beim Färben von Baumwolle nach der Natur des Farbstoffes in derselben bekannten Weise wechseln.

Färben mit Alizarinfarbstoffen. Nach Angabe der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 133 719) war es in der Alizarinfärberei, sowohl beim Färben von Türkischroth, als auch von anderen Farben, wie Bordeaux, Lila, Blau u. s. w. schon lange das Bestreben, beim Färben der Baumwolle das bisher erforderliche Vorbeizen und Fixiren der Beize dadurch zu umgehen, dass man versuchte, die Beizsalze und vorzugsweise Salze organischer Säuren gleichzeitig mit den Farbstoffen dem Färbebade zuzusetzen und dann wie gewöhnlich zu färben. Diese Versuche waren jedoch bis jetzt nicht von Erfolg begleitet, indem die Ergebnisse von der Dissociationsfähigkeit der angewendeten Salze abhängen. Die gar nicht oder nur sehr langsam dissociirenden Salze, wie z. B. der Oxalsäure oder Citronensäure, geben gar keine Färbung, die Salze der Lävulinsäure, Phtalsäure, Weinsäure, Milchsäure, Essigsäure, welche unter Bildung basischer Salze dissociiren, geben schon bessere Resultate, aber entweder waren die Materialien zu theuer oder aber, wie dies speciell bei der Essigsäure der Fall ist, in Folge der gleichzeitgen spontanen Dissociation im Bade unter Ausscheidung von Hydrat, und daher starker Lackbildung ausserhalb der Faser, mit so grossen Farbstoffverlusten verbunden, dass sie im Vergleich mit den bisherigen Verfahren keine Vortheile boten und daher auch zu keiner Aufnahme in die Praxis gelangen konnten. Nun wurde gefunden, dass die Salze der Ameisensäure, welche sowohl wegen ihres niedrigen Moleculargewichts als auch wegen der billigen Herstellbarkeit eine vortheilhafte Anwendung zulässt, sich dadurch auszeichnen, dass sie in Berührung mit der geölten Faser glatt in freie, sich leicht verflüchtigende Säure und in Metalloxydhydrat, das fast vollständig von der Faser fixirt wird, dissociiren; während man nach dem Verhalten der Acetate auch bei der Ameisensäure eine starke spontane Dissociation erwarten sollte, zeigen die Formiate in dieser Beziehung das Verhalten der nicht flüchtigen Säuren (Lävulin-, Phtal-, Milchsäure u. s. w.), haben aber diesen gegenüber den Vorzug, dass die Säure nicht im Bade bleibt, sondern sich verflüchtigt und daher nicht weiter störend wirken kann. In Folge dieses nicht vorherzusehenden günstigen Verhaltens der Formiate als Beizen erhält man mit denselben nach jeder Richtung vorzügliche Ergebnisse. — Die mit Alizarinfarbstoffen nach dem neuen Verfahren erzielbaren Farben, und zwar sowohl das mit Thonerde hergestellte Roth als auch das mit Chrom erhaltene Bordeaux, die mit Eisensalzen bez. Mischungen erzielten Lila- und Prune-Nüancen, wie auch die mit den sog. bunten

Alizarinen (Gelb, Orange, Braun, Granat, Marron, Blau u. s. w.) herstellbaren Farben sind weit schöner und gleichmässiger, als man sie nach dem bisherigen Färbeverfahren mit Vorbeizen der Faser (Neurothverfahren) erhalten konnte; in Bezug auf Echtheit stehen sie denselben gleich. Von besonderer Wichtigkeit ist es dabei, dass anorganische Säuren bei dem Beiz- und Färbeprocesse möglichst ausgeschlossen werden, da durch ihre Anwesenheit der Verlauf der Contactdissociation bei Gegenwart der Farbstoffe gestört wird und die Färbungen an Fülle und Schönheit stark leiden. — Man verfährt beim Färben so, dass man bei gewöhnlicher Temperatur ein Färbebad bestellt, welches ausser dem Farbstoff und den zur Correctur des Wassers nothwendigen Zusätzen von Kalksalzen bez. Essigsäure auch noch die zur Beizung erforderliche Menge ameisensaurer Thonerde, Chrom oder Eisen enthält, mit der in bekannter Weise geölten Faser eingeht und langsam unter fleissiger Hantirung der Waare zum Kochen treibt, dann dämpft oder avivirt. — Beispiel I. Für 100 k in der Nüance von Türkischroth zu färbendes Baumwollgarn sind erforderlich:

15 k Rothöl von 50 Proc.,
15 bis 25 *l* ameisensaure Thonerde von 15° Bé.,
1 bis 3 *l* essigsaurer Kalk von 18° Bé. (bei Wasser von 6° Härte),
7 bis 10 k Alizarin von 20 Proc.

Man grundirt wie gewohnt mit Rothöl und trocknet. Darauf geht man mit dem Garn in das Färbebad, welches die angegebenen Mengen ameisensaurer Thonerde, essigsauren Kalk und Alizarin enthält, hantirt $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde kalt, erwärmt im Laufe einer Stunde zum Kochen, spült, dämpft und seift oder avivirt in bekannter Weise. — II. Für 100 k Bordeaux zu färbende Stückwaare sind erforderlich:

15 k Türkischrothöl von 50 Proc.,
15 bis 25 *l* ameisensaures Chrom von 15° Bé.,
1 bis 3 *l* essigsaurer Kalk von 18° Bé.,
7 bis 10 k Alizarin von 20 Proc.

Man ölt und trocknet auf der Hotflue, färbt dann auf der Kufe bis zum Kochen aus, dämpft und seift. — III. Für 100 k loser Baumwolle sind erforderlich:

15 k Rothöl von 50 Proc.,
25 bis 30 *l* ameisensaures Chrom von 15° Bé.,
3 bis 5 k Alizarinblau SB.

Das Material wird geölt, geschleudert, getrocknet und dann im Kessel oder in einem Färbeapparat unter bis zum Kochen gesteigerter Temperatur ausgefärbt, gespült und gedämpft.

Verfahren zum Färben von vegetabilischen Fasern mit Alizarinfarbstoffen der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 128 997) ist dadurch gekennzeichnet, dass die mit einem gut fixirten Oelgrund präparirte Waare in einem Bade, welches ausser den Farbstoffen und den zur Correctur des Wassers

erforderlichen Zusätzen von Kalksalzen die zur Lackbildung nöthigen Beizen, Thonerde, Chrom oder Eisen als Sulfite, Bisulfite oder Pyrosulfite enthält, bei einer bis zum Kochen gesteigerten Temperatur ausgefärbt wird. Von Bedeutung für das Gelingen des Verfahrens ist bis zu einem gewissen Grade das vorhergehende Oelen der Waare bez. die Form, in welcher das zur Lackbildung erforderliche Oel auf der Faser fixirt ist. Ist das Oel oder der grössere Theil des Oeles so schwach fixirt, dass es im Farbbade wieder heruntergeholt wird, bevor die Fixirung der Metallbeize erfolgt ist, so geht der grössere Theil der Lackbildung nicht auf der Faser, sondern im Farbbade vor sich, die Waare selbst erscheint ungleichmässig, abgerissen gefärbt und neigt stärker zum Abtreiben. Es wurden daher die besten Resultate mit solchen Waaren erzielt, welche nach dem sog. Altroth-Verfahren oder dem sog. gemischten Verfahren in üblicher Weise geölt werden und bei denen durch das Auslaugen alles nicht richtig fixirte Oel und jeder Alkaliüberschuss beseitigt ist. Türkischrothöle, welche lösliche Natronsalze enthalten, geben schlechte Resultate, während solche Ammoniaköle, welche nach der Präparation wasserunlösliche Oele auf der Faser hinterlassen, wieder gute Ergebnisse liefern. Besonders praktisch werthvolle Ergebnisse ergab das Verfahren in der Bildung der Thonerde-Kalk-Lacke der Alizarine (Alizarin, Flavopurpurin, Anthrapurpurin) zur Erzeugung von Türkischroth; es wird hier gleichzeitig noch ein weiterer Erfolg erzielt, nämlich die Lacke fallen bereits beim Färben so lebhaft und feurig aus, dass das sonst zum Schönen erforderliche Dämpfen und Seifen oder Aviviren in den meisten Fällen entbehrlich wird. — Von den Chromlacken wurden, wohl wegen der schwierigeren Dissociation der Chromsulfite, mit den Alizarinen im engeren Sinne weniger gute Ergebnisse erzielt, hingegen gibt das Färben der geölten Faser mit Alizarinblau und Chrombisulfit sehr gute Farben. Schwefligsaures bez. saures schwefligsaures Eisenoxydul nähert sich in seinem Verhalten mehr dem Thonerdesalz, es gibt auch mit den Alizarinen selbst leicht die gewünschte Lackbildung. — Ein weiterer Vortheil des Verfahrens liegt darin, dass man durch gleichzeitige Verwendung von Thonerde- und z. B. Eisensalz den Erfolg der gemischten Beizen leicht und sicherer erzielen kann, als dies nach den bisher üblichen Beiz- und Färbe-Methoden möglich war. — Die zur Ausführung des Verfahrens erforderlichen Sulfite bez. Bisulfite oder Pyrosulfite des Aluminiums, Eisens oder Chroms verwendet man in Form ihrer Lösungen, wie sie durch Lösen der Hydroxyde in schwefliger Säure entstehen, oder in der Form ihrer Lösungen, wie sie sich durch doppelte Umsetzung der Lösung der Metallsalze mit Alkalisulfiten, Bisulfiten oder Pyrosulfiten bilden. Man kann aber auch beim Färben in der Weise verfahren, dass man die Bildung der schwefligsauren Salze erst im Farbbade erfolgen lässt, indem man dasselbe mit dem Farbstoff, dem Metallsalz, z. B. schwefelsaurer Thonerde, und einem Alkalisulfit, z. B. Natriumsulfit oder Natriumbisulfit, bestellt. — Beispiel I. Für 100 k in der Nüance von Türkischroth zu färbendes Garn. a) Das Garn wird nach der

für gemischtes Roth üblichen Weise geölt und ausgelaugt, hierauf in das mit:

20 hl Wasser,
50 *l* Thonerdebisulfit von 12° Bé.,
10 k Alizarin Nr. 1, 20proc.,
3 „ essigsaurem Kalk von 18° Bé.

bestellte Färbebad gebracht. Man hantirt $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde kalt, erwärmt im Laufe einer Stunde zum Kochen, kocht $^1/_2$ Stunde, spült, dämpft und seift in bekannter Weise. b) Das Garn wird nach der für Altroth üblichen Weise geölt, ausgelaugt und hierauf wie unter a) angegeben ausgefärbt. — II. Für 100 k in der Nüance von Eisenlila zu färbendes Garn. Das Garn wird nach der für Altroth üblichen Weise geölt und ausgelaugt, hierauf in das mit:

20 hl Wasser,
1,4 k Eisenvitriol,
$3^1/_4$ „ Natriumbisulfit,
3 „ essigsaurem Kalk von 18° Bé.,
10 „ Alizarin Nr. 1, 20proc.

bestellte Bad gebracht und wie in Beispiel I angegeben ausgefärbt. — III. Für 100 k blau zu färbendes Garn. Das Garn wird nach der für Altroth üblichen Weise geölt und ausgelaugt, hierauf in das mit:

20 hl Wasser,
1,4 k schwefelsaurem Chrom,
4,7 „ Natriumbisulfit,
5 „ Alizarinblau SB Pulver

bestellte Färbebad gebracht und wie in Beispiel I angegeben ausgefärbt.

Färben und Drucken mit Beizenfarbstoffen. Nach J. Stockhausen (D. R. P. Nr. 128 691) wird die durch Verseifung von sulfonirtem Ricinusöl (vgl. J. 1901, II, 525) oder durch Verseifen ähnlich wirkender anderer sulfonirter Fette und Oele hergestellte gelatineartige Seife sehr vortheilhaft beim Färben und Drucken mit Farbstoffen, welche durch Metallbeizen fixirt werden, an Stelle der bisher bekannten Seifen und Türkischrothöle verwendet. Zum Fixiren von Farbstoffen, welche durch Beizen, hauptsächlich Metallbeizen, fixirt werden, und welche auch adjective Farbstoffe genannt werden, wie Alizarin und sonstige lackbildende Farbstoffe, bewirkt nämlich die neue gelatineartige Seife, statt Türkischrothöl und Oelemulsionen angewendet, in Folge ihres höheren Alkaligehaltes ein besseres Fixiren des Metalloxydes. Sie kann daher für Zwecke der Färberei und Druckerei gleich gut gebraucht werden. — Die Art der Verwendung unterscheidet sich nicht von der bisher üblichen. Man imprägnirt, wie bei der Anwendung von Türkischrothöl und Oelemulsionen, die Waaren mit einer Lösung von gelatineartiger Seife bis zu 150 g im Liter. Die Farblacke, wie Thonerdealizarat, Chromalizarat, werden als fettsaure Lacke auf der Faser fixirt, und in Folge des hohen Alkaligehaltes wird durch die gelatine-

artige Seife eine raschere und vollständigere Fixirung als durch Türkischrothöl und Oelemulsionen bewirkt. In 1 *l* Wasser werden 100 *g* eines 50 Proc. Sulfoleat enthaltenden Türkischrothöles, ebenso in 1 *l* Wasser 65 *g* der 83 Proc. Sulfoleat enthaltenden Gelatineseife gelöst, so dass gleiche Mengen Sulfoleat in Anwendung kommen. Ferner stellt man Türkischrothöllösungen von derselben Concentration dar, denen man so viel Ammoniak oder Natronlauge zusetzt, dass die Lösung klar wie die der Gelatineseife wird, und ferner Türkischrothöllösungen mit Zusatz von 2, 4 und 6 Proc. Natronlauge. Die Lösung der Gelatineseife reagirt sauer und bleibt klar; die Lösung des Türkischrothöles ist nach kurzer Zeit milchig trübe, ebenso die mit Ammoniak und Natronlauge versetzten Lösungen. Die mit 2, 4 und 6 Proc. Natronlauge versetzten Türkischrothöllösungen reagiren alkalisch und werden nach kurzer Zeit milchig trübe. Wird mit diesen Lösungen die zu bedruckende Waare präparirt, so ergeben sich nach dem Bedrucken derselben mit Alizarin-Druckmassen nachstehende Ergebnisse: Die mit Gelatineseife behandelte Waare zeigt die klarsten Farbtöne; diejenige Waare, welche mit Türkischrothöl allein und mit Türkischrothöl, welchem Ammoniak oder Natronlauge bis zur klaren Lösung zugesetzt war, behandelt war, zeigt weniger klare Töne. Durch Zusatz von 2, 4 und 6 Proc. Natronlauge zum Türkischrothöl wird die Fixirung der Alizarindruckfarben mangelhaft. Es ist demnach das Natron in der Gelatineseife anders gebunden als im Türkischrothöl, welches durch nachträglichen Zusatz auf denselben Gehalt an Natron gebracht wurde; ebenso ist die Lackbildung bei der Gelatineseife eine ganz andere als bei einem derartigen Türkischrothöl. Während bei der Gelatineseife die Bildung des Farblackes in fein vertheilter Form und vollständig erfolgt, wird bei dem mit Natronlauge versetzten Türkischrothöl ein gröberer Lack gefällt und zugleich ein Theil des Alizarins als Alizarinnatrium in Lösung gebracht. Es wird also bei der Gelatineseife im richtigen Verhältniss Metalloxyd und Farbstoff gefällt, während bei alkalischem Türkischrothöl dieses nicht der Fall ist. Im Uebrigen spielt ausser dem hohen Alkaligehalt der Gelatineseife auch ihre Eigenschaft, mit kalk- und magnesiahaltigem Wasser keine Kalk- und Magnesiaseifen zu bilden, eine Rolle.

Nach dem ferneren Zusatz (D. R. P. Nr. 129844) ist die durch Verseifung von sulfonirtem Ricinusöl oder durch Verseifen von ähnlich wirkenden anderen sulfonirten Fetten und Oelen hergestellte gelatineartige Seife („Monopol-Seife") mit grossem Erfolg als Zusatz zu Seifenbädern zu verwenden, indem sie die in den Seifenbädern bei Benutzung von kalk- oder magnesiahaltigem Wasser gebildete Kalk- oder Magnesia-Seife wieder zersetzt und in Lösung bringt. Das Kalk- und Magnesia-Salz der gelatineartigen Seife löst sich nämlich in Wasser. Die Zersetzung wird dadurch bewirkt, dass sich die ausgeschiedene Kalkseife mit der Gelatineseife umsetzt und das in Wasser lösliche Kalk- oder Magnesia-Salz der Gelatineseife gebildet wird. Das Natron der gelatineartigen Seife löst dann die von der zersetzten Kalkseife herrührende

Fettsäure. Auch durch Säuren zersetzte Seifenbäder werden durch Zusatz der Gelatineseife in Folge des hohen Alkaligehaltes wieder brauchbar. Die Menge der in diesen zersetzten Seifenbädern zur Regenerirung zu verwendenden Gelatineseife richtet sich nach der Art der Zersetzung. Man fügt so lange von einer concentrirten Lösung der Gelatineseife zum Seifenbade hinzu, bis dieses keine Ausscheidung mehr zeigt.

Zur Erzeugung von Anilinschwarz auf Wolle wird nach G. Bethmann (D.R.P.Nr. 130 309) die Wolle mit Säure angesotten, hierauf mit einer Anilinklotzmischung imprägnirt, welche einen Ueberschuss von Chlorat oder einem ähnlichen Oxydationsmittel über die zur Oxydation des Anilins erforderliche Menge hinaus enthält, und zur Entwickelung der Farbe in üblicher Weise weiter behandelt wird. — Die Wolle wird mit etwa 5 Proc. ihres Gewichtes Schwefelsäure oder einer äquivalenten Menge Salzsäure oder einem Gemisch beider und der üblichen Wassermenge angesotten und etwa $^1/_2$ Stunde gekocht. Die Waare wird hierauf mit einer Anilinklotzmischung imprägnirt, welche im Liter einen Ueberschuss von 40 bis 50 g Chlorat gegenüber der zur Oxydation des Anilins erforderlichen Menge enthält, so dass nach dem folgenden Ausschleudern oder Ausquetschen die Wolle 2 bis 3 Proc. ihres Gewichtes an Chlorat zur Abtödtung ihrer reducirenden Eigenschaften verfügbar hat. — Als Beispiel einer brauchbaren Klotzmischung wird eine solche genannt, welche im Liter etwa 85 g Anilin, 25 g Kupferchlorid, 25 g Salmiak, 75 g Natriumchlorat, 45 g Essigsäure und 165 cc Salzsäure (16° B.) enthält. Die Mengenverhältnisse können wechseln, freie Säure begünstigt die Farbentwickelung. Andere in der Baumwoll-Färberei und -Druckerei verwendete Klotzmischungen können Verwendung finden, sofern Chlorat im Ueberschuss, entsprechend den obigen Ausführungen, zugefügt wird. Nach dem Klotzen erfolgt die Farbentwickelung durch Verhängen im erwärmten Oxydationsraume in einigen Stunden. Man chromirt mit etwa 5 Proc. Alkalibichromat, spült oder seift. Für Druckzwecke kann die Farbentwickelung auch durch Dämpfen erfolgen. — Die Operation des Färbens kann nach vorliegendem Verfahren auch in der Weise ausgeübt werden, dass die Wolle unter Zusatz eines Chlorats oder ähnlichen Oxydationsmittels angesotten wird. — Zur Ausführung dieser Arbeitsweise wird die Wolle mit etwa 5 Proc. ihres Gewichtes an Schwefelsäure unter Beifügung von etwa 2 Proc. Chlorat angesotten und etwa $^1/_2$ Stunde im Sieden erhalten. Etwas Kupfersalz kann als sogenannter Katalysator beigefügt werden. Die so gesottene Wolle wird wie oben weiterbehandelt. Der Chloratgehalt der Klotzmischung ist entsprechend geringer. — Das Färben der Wolle mittels Anilinschwarz wird durch vorliegendes Verfahren eine ebenso einfache, rasche und zuverlässige Operation wie das Färben der Baumwolle. Die hierbei neben der Neutralisation stattfindende Oxydation der Wolle verläuft im Gegensatz zu der bisher ausgeübten Vorbehandlung mit Chlorkalk und Salzsäure ohne wesentliche Beeinflussung der Wollfaser: die Walkfähigkeit der Faser wird erhalten. Die Erzeugung eines Hängeschwarzes erfolgt in wenigen Stunden.

Verfahren zur Herstellung eines unvergrünlichen Oxydationsschwarzes von C. Dreher (D. R. P. Nr. 127361) ist gekennzeichnet durch die Verwendung von Gemengen von Anilin und Metanitranilin. — Es wird hergestellt eine Lösung von

6 Th. Anilinöl,
6 „ Metanitranilin,
16 „ Salzsäure conc.,
$2^1/_2$ „ Chlorammonium,
6 „ chlorsaurem Natron,
2 „ Kupfernitrat

in 1000 Th. Wasser.

Mit dieser Lösung wird das vorher ausgekochte, gewaschene und wieder getrocknete Garn gleichmässig durchtränkt, der Ueberschuss der Flotte abgewunden und das Garn nun zunächst unter öfterem Wenden bei etwa 30° getrocknet. Hiernach wird das Garn durch Einhängen in einen dunkeln, 40° warmen, durch Verdampfenlassen von Wasser feucht gehaltenen Raum während 12 Stunden oxydirt. Hierauf zieht man das dunkelgrüne Garn in einer 50° warmen Lösung von 5proc. Kaliumbichromat vom Gewicht des Garns um und steckt es in diese Lösung noch 24 Stunden ein, wäscht alsdann gut und trocknet. — Das erhaltene Schwarz ist vollkommen seifecht und wird durch warme 10proc. Schwefelsäure und durch warme 10proc. Bisulfitlösung kaum verändert, während ein unter den gleichen Arbeitsverhältnissen hergestelltes Schwarz aus reinem Anilin, zu dessen Herstellung also statt der 6 Th. Anilin und 6 Th. Metanitranilin 12 Th. Anilin angewendet wurden, gegen obige Reagentien sehr empfindlich ist, indem es durch sie stark vergrünt. — Das Metanitranilin ist bekanntlich leicht herzustellen durch partielle Reduction des Dinitrobenzols, wie es durch stärkere Nitrirung des Benzols als für Nitrobenzol erhalten wird. Dasselbe unvergrünliche Anilinschwarz kann auch als Pulver statt auf der Faser durch Erwärmen der Oxydationsgemische erhalten werden. Dieses Pulver soll zur Herstellung neuer Farbstoffe dienen.

Verfahren zur Erzeugung schwarzer wasch-, walk-, licht- und reibechter Beizenfärbungen auf Wolle und anderen Fasern, speciell auf wollenen Tuchen, Garnen und Kammzug, der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 138092) besteht darin, dass man die ungebeizten oder auch gebeizten Stoffe mit Tetraoxynaphtalin in wässeriger oder schwach saurer Lösung anfärbt und dann die Färbungen durch Nachbehandlung mit chromsauren Salzen entwickelt bez. fixirt. — Das Alizarinschwarz, das Einwirkungsproduct von Schwefelsäure auf Dinitronaphtalin bei Gegenwart von Metallen oder von Schwefel, verdankt seine grosse technische Bedeutung der ausserordentlichen Echtheit, welche die Metalllacke seiner Gemengtheile, speciell des Naphtazarins besitzen. Besonders der Chromlack, wie er z. B. durch Nachbehandlung des Farbstoffs auf der Faser mit Chromaten erzeugt wird, ist von einer so hervorragenden Echtheit gegen Wäsche,

Walke, Einwirkung des Lichts u. s. w., dass die damit erzeugten Schwarzfärbungen einzig in ihrer Art dastehen. Ist dies nun auch speciell in der Färberei auf loser Wolle allgemein anerkannt, so treten doch mit dem Alizarinschwarz in seiner Anwendung zum Färben von Tuchen, Garn und Kammzug, sofern an die herzustellenden Färbungen besonders strenge Ansprüche gestellt werden, einige andere Producte in Wettbewerb, welche sich von ihm durch eine leichtere Löslichkeit in Wasser und somit im Färbebad unterscheiden. Nun lässt sich das Alizarinschwarz, ein Gemenge von reinem Naphtazarin mit anderen Verbindungen, welche kurzweg als Polyoxynaphtochinone bezeichnet seien, wie im Pat. 129 074 näher dargelegt ist, in das Gemisch der entsprechenden Leukoverbindungen überführen, und diese können auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit von einander getrennt werden, und die Leukoverbindung des Naphtazarins selbst, das Tetraoxynaphtalin, kann leicht im Zustande ganz hervorragender Reinheit gewonnen werden. Es hat sich nun gezeigt, dass diese Verbindung für die Zwecke der Färberei nicht nur direct geeignet ist, sondern dafür sogar ganz hervorragende Eigenschaften besitzt; sie ist nämlich befähigt, nach Art der sauren Farbstoffe auf die thierische Faser zu ziehen und sich auch mit Metallbeizen zu vereinigen, wobei sie auf ungebeizter Wolle braune Farbtöne und z. B. auf mit Thonerde gebeizter Baumwolle gelbliche, an der Luft blauschwarz werdende Farblacke erzeugt. Ferner können die erzielten Färbungen durch Nachbehandeln mit oxydirenden Mitteln, speciell chromsauren Salzen, in überaus echte schwarze Farblacke übergeführt werden. Dabei liefert das Tetraoxynaphtalin zufolge seiner Löslichkeit in Wasser (durch welche es sich vom Naphtazarin unterscheidet) Färbungen von hervorragender Egalität (Gleichmässigkeit), welche weder bei der Wäsche abgehen noch abrussen und somit für Tuche, Garne und Kammzug selbst den höchsten Anforderungen genügen. Zugleich sind sie von einer Farbentiefe, welche etwa doppelt so gross ist als diejenige der mit dem gleichen Gewicht technischem Alizarinschwarz erzeugten Färbungen. Dieses Verhalten des Tetraoxynaphtalins konnte trotz seiner Verwandtschaft mit dem Naphtazarin nicht vorausgesehen werden, um so weniger, als auch die Verhältnisse bei seiner Oxydation noch nicht völlig aufgeklärt sind und oxydirende Mittel unter den in Betracht kommenden Umständen sehr wohl technisch werthlose Veränderungen hätten veranlassen können. Thatsächlich sind die erhaltenen Metalllacke meistens von den entsprechenden Naphtazarinlacken deutlich verschieden, so z. B. ist der Thonerdelack des Naphtazarins auf Baumwolle rothviolett, derjenige des Tetraoxynaphtalins nach genügendem Lufzutritt blauschwarz. — Zur Erzeugung echter schwarzer Beizenfärbungen folgende Beispiele: 1. Für 10 k Wolle. Die Wolle wird in schwach essigsaurem Bade während 1 Stunde mit 150 bis 200 g Tetraoxynaphtalins gekocht und dann unter Zusatz von 150 g Kaliumbichromat $^{3}/_{4}$ Stunden lang weiter erhitzt. — 2. Für 10 k Seide. Die Seide wird ebenso behandelt wie die Wolle, nur muss man hier 300 bis 400 g Farbstoff anwenden.

Färben von Pflanzenfasern und Seide mit Beizenfarbstoffen. Das Verfahren von C. Knapstein (D. R. P. Nr. 127 698) wird bedingt durch die Anwendung von Beizen aus Verbindungen des Aluminiums oder Chroms, bei welchen die Ausfällung des Metalls als Oxyd bez. Hydroxyd mittels Alkalien durch die Gegenwart gewisser organischer Säuren verhindert wird. Diese Säuren sind die Oxycarbonsäuren, und zwar haben sich als technisch besonders verwendbar die Milchsäure und die Weinsäure erwiesen, welche man auf Alkalimetallate der genannten Metalle einwirken lässt. Zwecks Herstellung dieser Beizen kann man von einer Alkaliverbindung der genannten Metalloxyde (z. B. Natriumaluminat) ausgehen, dieser die Oxycarbonsäure hinzugeben und das Alkali, wenn nothwendig, abspalten oder durch eine andere Base ersetzen. Die so erhaltenen Producte haben die Eigenschaft, bei gleichzeitiger Anwendung von Alizarin- und allen ähnlich wirkenden Beizenfarbstoffen ein Beizen und Färben von Pflanzenfasern, sowie Seide und ähnlichen animalischen Fasern, wie Tussah u. dgl., in einem Bade zu ermöglichen, und zwar ist das Verfahren besonders für die Türkischrothfärberei geeignet. Auch kann man in der Weise verfahren, dass man das Fasermaterial zunächst mit der Beize behandelt, indem man dem Bade eine procentuale Menge Beize zufügt und dann anwärmt (Vorbeizen), und den Farbstoff später nach dem Abschrecken des Bades in dieses gibt (Ausfärben). Die beiden Operationen können auch in ganz getrennten Bädern vorgenommen werden, doch müssen bei vorherigem Beizen dem Beizbade 2 bis 6 Proc. (vom Gewicht der Waare gerechnet) Tannin oder ein anderes gerbstoffhaltiges Material hinzugefügt werden, damit das auf der Faser befindliche Oel nicht abkocht. — In 4 hl Wasser löse man 164 k Natriumaluminat und füge der Lösung 300 k Milchsäure von 60 Gewichtsprocenten hinzu. Die Isolirung der Beize geschieht durch Abspaltung des Natriums durch Zusatz von 222 k Aluminiumsulfat oder von 100 k Schwefelsäure 1,8415 spec. Gew. Das Beizen und Färben mit vorstehenden Beizen wird durch folgendes Anwendungsbeispiel erläutert. — II. Türkischroth auf 50 k in üblicher Weise mit Türkischrothöl vorbereiteter Baumwolle. Man gebe ins kalte Färbebad: 5 k Alizarin (20proc. Teig), 5 k nach Beispiel I, 0,1 k Kreide, 0,5 k Ameisen- oder Essigsäure (techn. 25proc.). Das Garn wird in diesem Bade $^3/_4$ Stunden kalt behandelt. Hiernach treibe man die Temperatur in einer Stunde zum Kochen (man kann jedoch das Bad bei 80° halten) und behandele $^1/_2$ Stunde bei dieser Temperatur. Das Bad zieht wasserklar aus. Hiernach wird gewaschen und bei 1 bis 2 Atm. 2 bis 1 Stunde gedämpft und wie üblich geseift.

Verfahren zur Befestigung von Farbstoffen auf pflanzlichen Fasern, beispielsweise Baumwolle, von V. Tedesko (D. R. P. Nr. 130 627) ist dadurch gekennzeichnet, dass auf den Fasern bez. innerhalb der Fasern ein Niederschlag der durch Condensation von Formaldehyd bez. Benzaldehyd mit organischen Basen entstehenden Anhydroverbindungen erzeugt wird. Man imprägnirt

Baumwolle z. B. mit einer wässerigen schwach sauren Lösung von Solidogen und geht nun in ein Ammoniakbad, welches bezweckt, die Base auf der Faser unlöslich niederzuschlagen. Diese Ausfällung kann auch dadurch geschehen, dass man die Faser zunächst in der üblichen Weise mit Tannin behandelt, dann auswringt und in ein Solidogenbad eingeht, wodurch ein unlöslicher Tannin-Solidogenlack auf der Faser niedergeschlagen wird. Die so erhaltene Verbindung der Anhydroformaldehyd-Verbindungen mit der Faser ist nun befähigt, sich mit Farbstoffen zu verbinden. — Das vorliegende Verfahren eignet sich auch zum Färben von Halbwolle und Halbseide sowie zum Bedrucken von Baumwolle, Halbwolle und Halbseide.

Verfahren zur Erzeugung echter Färbungen auf der thierischen Faser vermittels der Azofarbstoffe aus Para-Kresol, entstehend durch Combination desselben mit den Naphtylaminsulfosäuren 1.4, 1.5, 2.5, 2.6, 2.7 und 2.8, von Pick, Lange & Cp. (D. R. P. Nr. 133480) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Färbungen der Azofarbstoffe entweder für sich allein oder in Mischung unter einander oder mit anderen Farbstoffen mit Chromsäure oder chromsauren Salzen mit oder ohne Zusatz einer Säure behandelt werden. 10 k Wolle werden mit 0,2 k Farbstoff (diazotirte Naphtionsäure plus Para-Kresol) unter Anwendung von 2 bis 4 hl Wasser und 0,5 k Natriumbisulfat in üblicher Weise kochend gefärbt. Das Natriumbisulfat kann hierbei durch die entsprechende Menge Schwefelsäure oder einer anderen Säure ersetzt werden. Nachdem der Farbstoff aus dem Bade ausgezogen ist, versetzt man mit 0,1 k Schwefelsäure und 0,3 k Kaliumbichromat und lässt etwa $1^1/_2$ Stunde kochen. Die gelbe Färbung geht allmählich in ein dunkles Violett über. Die Entwickelung mit Bichromat kann auch in einem besonderen Bade vorgenommen werden. — Ersetzt man in vorliegendem Beispiel den Naphtionsäurefarbstoff durch einen der anderen Farbstoffe aus den angeführten Naphtylaminsulfosäuren und verfährt im Uebrigen nach der Vorschrift, so erhält man Nüancen, welche, bedingt durch die Stellung der Azogruppe und der Sulfogruppe im Naphtalinkern, Abweichungen von einander zeigen.

Verfahren zur Darstellung von unvergrünlichem Oxydations- oder Dampfschwarz der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. P. Nr. 134559) besteht darin, dass man die leicht oxydirbaren, primären, secundären oder tertiären Amido- oder Amidooxyderivate der Diphenylaminreihe oder deren Homologen auf der Faser im Färbe- oder Druckwege oxydirt. — Es wurde gefunden, dass man durch Oxydation der primären, secundären oder tertiären Amido- oder Amidooxyderivate der Diphenylaminreihe auf der Faser ein volles, tiefes Schwarz erhält, welches vollständig unvergrünlich ist und die Faser nicht angreift. Als besonders brauchbar für diese Zwecke haben sich erwiesen: das p-Amido-p-Oxydiphenyl- oder phenyltolylamin, das Dimethyl-p-amido-p-oxydiphenyl-phenyltolylamin, das p-Amidodiphenylamin, das p-Amidomethyl-diphenylamin, das Diamido-

diphenylamin und das Dimethyldiamidodiphenylamin. Man braucht von diesen Verbindungen nur ungefähr den dritten Theil derjenigen Anilinmenge, welche für ein volles, tiefes Schwarz erforderlich ist, und während bei dem Anilin neben dem Oxydationsmittel auch noch ein Sauerstoffüberträger, wie Vanadinsalzlösung, Ferrocyankalium oder Schwefelkupfer, nöthig ist, geht hier die Schwarzbildung so leicht von statten, dass der Sauerstoffüberträger vollständig entbehrlich wird. Ein Uebelstand, den das am meisten benutzte Ferrocyankalium mit sich bringt, wird durch das Verfahren ausgeschlossen. Derselbe besteht darin, dass sich bei Anwendung dieses Salzes stets Berlinerblau bildet, welches dem Schwarz, wenn es aus dem Dampfe kommt, eine sehr schöne bläuliche Nüance verleiht, welche jedoch verschwindet und durch Bildung von Eisenoxydhydrat in ein weniger schönes Braunschwarz übergeht, sobald die Waare mit Seife und Soda behandelt wird. Ausserdem bietet das neue Verfahren den gesundheitlichen Vortheil, dass die bei dem alten Schwarzverfahren auftretenden Blausäuredämpfe vermieden werden. — Ein weiterer Fehler, welcher dem Ferrocyan-Anilinschwarz anhaftet, besteht darin, dass es unmöglich ist, dasselbe neben Alizarin-Thonerdefarben zu drucken, indem deren Nüance durch die Nachbarschaft der Eisenverbindung sehr beeinträchtigt wird. Da man bei dieser Methode eine solche nicht gebraucht, so kann das neue Schwarz neben allen Dampffarben verwendet werden. — Die leichte Oxydirbarkeit der verwendeten Basen und der geringe Säurebedarf bei der Schwarzbildung sind ausserdem noch von besonderem technischen Werth, weil man im Stande ist, die Farbe direct zu entwickeln, indem man die Stückwaare sofort nach dem Klotzen über die heissen Trockencylinder führt. Das langsame Trocknen in der Hotflue, die Passage durch den Dampfapparat oder das lange Verhängen in der Oxydationskammer werden dadurch erspart. — Das neue Schwarz ist sehr seifenecht, sodaecht, lichtecht, schwefel- und säureecht, alkaliecht und bügelecht. — Ebenso wie auf Baumwolle lässt sich das Schwarz auf Halbseide und Seide sehr gut herstellen. — Beispiele:

Schwarzdruckfarbe.

30 g p-Amido-p-Oxydiphenylamin oder das äquivalente Quantum einer anderen der genannten Basen,
100 „ Essigsäure von 8° Bé.,
8 cc Salzsäure von 22° Bé.,
600 g essigsaure Verdickung,
30 „ Natriumchlorat,
232 cc Wasser.

Nach dem Drucken wird getrocknet, 3 Minuten gedämpft, gewaschen und geseift.

Klotzfarbe.

30 g p-Amido-p-Oxydiphenylamin,
300 „ heisses Wasser,
10 cc Salzsäure von 22° Bé.,
50 „ Essigsäure von 8° Bé.,
100 g Traganthwasser (60 g in 1000 cc),
30 „ Natriumchlorat,
500 „ Wasser.

Nach dem Foulardiren wird entweder in der Hotflue getrocknet und im Mather-Platt 3 Minuten gedämpft, oder es wird direct auf den heissen Trockencylindern das Schwarz entwickelt.

Verfahren zur Verhütung des Morschwerdens der Faser von mit Paranitranilinroth gefärbter Waare beim Aetzen mit möglichst concentrirten rhodanzinnhaltigen Pasten der Clayton Aniline Cp. (D. R. P. Nr. 134 971) ist gekennzeichnet durch die Verwendung einer Waare, welche mit einem löslichen Salz einer für die Faser unschädlichen Säure imprägnirt ist, und darauffolgendes möglichst kurzes Dämpfen bei gewöhnlichem Drucke. Das zu ätzende Stück wird direct nach dem Färben gewaschen und foulardirt mit einer Lösung, enthaltend z. B. 50 g Natrium- (Ammonium)-Acetat (oder -Citrat, oder -Tartrat), 25 g Weinsäure (oder Citronensäure) auf 1 *l*, und bei mässiger Temperatur getrocknet. Es wird dann bedruckt mit einer Paste, enthaltend z. B. 1000 g Zinnsalz, 700 g Rhodanammonium, 150 g Weinsäure (oder Citronensäure), 650 g Traganthverdickung (13 Proc.), getrocknet und im Dämpfer von Mather & Platt ohne Druck gedämpft, z. B. 1 bis 3 Minuten. Dann wird in üblicher Weise gesäuert, vielleicht auch mit etwas chlorhaltiger Salzsäure gewaschen, geseift und getrocknet. Auch kann noch vor dem Trocknen die Waare durch verdünnte Bleichlösung genommen werden. Durch Zusätze von geeigneten Farbstoffen können bunte Effecte erzielt werden. Auch bei anderen Farben als Paranitranilinroth kann einer etwaigen Schwächung der Faser mit gleichem Erfolg begegnet werden.

Verfahren zum Aetzen von gefärbten Textilfasern mittels concentrirter Hydrosulfitlösungen oder fester Hydrosulfite mit oder ohne Zusatz von Lösungsmitteln (Acetin, Glycerin u. dgl.), von Alkalien, alkalisch wirkenden Salzen, Aluminaten, oder von organischen Säuren, sowie von gegen Hydrosulfit beständigen Farbstoffen. Nach Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 133 478) können Färbungen auf Wolle, Baumwolle und Seide, wie auf gemischten Geweben schön reinweiss geätzt werden, ohne dass die Festigkeit des Fasergutes irgendwie beeinträchtigt wird, gleichviel ob die Färbungen mit Azofarbstoffen substantiver oder saurer Natur, mit basischen Producten, sowie den sulfirten Farbstoffen der Klasse der Triphenylmethanfarben hergestellt, oder auf der Faser entwickelt sind, wie Nitrosaminroth, Indigo u. dgl. Es ist hierbei auf das Aussehen des Aetzweiss die Natur des angewendeten Hydrosulfits mit von Einfluss, derart, dass z. B. Zinkhydrosulfite wegen des sich auf der Faser mit niederschlagenden Zinkhydroxyds besonders leuchtende Weisseffecte geben. Ferner lassen sich mittels dieses Verfahrens durch Zusatz der gegen Hydrosulfit beständigen Farbstoffe zur Druckpaste Bunteffecte von hervorragender Schönheit herstellen. Den Aetzpasten können Lösungsmittel für die Spaltungsproducte der Farbstoffe, wie Acetin oder Glycerin, sowie vortheilhaft bei Verwendung auf Baumwolle Alkalien oder alkalisch wirkende Salze, Aluminate u. dgl., bei Verwen-

dung auf Wolle organische Säuren zugesetzt werden. — Beispiel I: 150 bis 250 g festes Zinknatriumhydrosulfit werden in 250 bis 170 g lauwarmem Wasser und 600 bis 580 g Gummiwasser 1:1 durch Verrühren thunlichst gelöst und die Mischung auf 1 *l* gebracht. Man druckt auf, trocknet und dämpft, und zwar bei Nitrosaminroth 5 bis 10 Minuten im Mather-Platt, bei sonstigen Färbungen auf Baumwolle sowie bei Seide 1 Stunde ohne Druck. Für Wolle ist es vortheilhaft, möglichst feuchten Dampf anzuwenden. — Beispiel II: Grund: Säureviolett 6 BN. Aetze: 30 g Rheonin A werden in 60 g Wasser, 100 g Acetin J und 560 g Gummiwasser durch Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten gibt man 250 g festes Zinknatriumhydrosulfit hinzu und verrührt bis zur bestmöglichen Lösung. Aufdrucken, trocknen, dämpfen. — Beispiel III (Seidefärbung): Grund: Blaugrün S. Aetze: 20 g Indulinscharlach werden in 30 g Glycerin, 440 g Gummiwasser von 60 Proc. durch Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten gibt man 10 cc Ammoniak und 500 g Natriumhydrosulfit, conc. Lösung zu (enthaltend 14,28 5proc. $Na_2S_2O_4$). Aufdrucken, dämpfen, säuern, spülen. — Beispiel IV (Baumwollfärbung): Grund: Oxaminblau B. Aetze: 200 g Chromzinknatriumhydrosulfit, fest, d. h. das Product, welches erhalten wird durch Reduction von Chrombisulfit mit Zinkstaub und nachfolgendes Aussalzen, werden in 90 g lauwarmem Wasser und 650 g Gummiverdickung 1:1 thunlichst gelöst, und es werden 10 cc Ammoniak und 50 g Glycerin zugegeben. Aufdrucken, dämpfen, spülen, säuern, spülen.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 135 725) hat sich gezeigt, dass ein Zusatz von Bisulfiten, z. B. Natriumbisulfit, zur Aetzmasse von Vortheil ist, indem alsdann auch die im Allgemeinen schwerer ätzbaren Farbstoffe mit grosser Leichtigkeit ausgeätzt werden, und ausserdem Effecte von grösserer Reinheit und Klarheit entstehen. Man rührt z. B. in 540 g British-Gumverdickung 1:1 10 g Ammoniak, 100 g Glycerin, 100 g Natriumbisulfit 38° B. und 250 g Zinknatriumhydrosulfit und bringt die Mischung auf 1 *l*. Man druckt auf und arbeitet in der in obigen Beispielen beschriebenen Weise.

V e r f a h r e n zum Bedrucken von pflanzlicher Faser mit den blauen Farbstoffen der Patente 129 845 und 129 848 der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 132 402) besteht darin, dass man die Farbstoffe mit oder ohne Reductionsmittel unter Zusatz von Alkalien druckt und hierauf dämpft, oder dass man die Farbstoffe mit einem Reductionsmittel ohne Zusatz von Alkali druckt und hierauf durch Alkali zieht. Man stellt eine Druckfarbe her aus:

{ 56 g Gummi,
{ 60 „ Dextrin,
{ 188 „ Wasser,
546 „ Natronlauge 45° Bé.,
50 „ Zinnsalz oder Zinnoxydul,
100 „ Farbstoff des Pat. 129845 in Form einer 10proc. Paste.

Man bedruckt den zweckmässig vorher geölten Stoff und dämpft 5 bis 10 Minuten mit feuchten Dampf im Mather-Platt-Apparat. An Stelle von Zinnsalz oder Zinnoxydul lassen sich mit gleichem Erfolge Traubenzucker, Hydrosulfit und dergl. als Reductionsmittel verwenden. — Man gelangt ebenfalls zu guten Ergebnissen, wenn man ohne Zusatz eines Reductionsmittels, und zwar mit oder ohne Hinzufügung einer Verdickung, arbeitet. In diesem Fall muss man den bedruckten Stoff jedoch länger, etwa $^1/_2$ Stunde, mit oder ohne Druck dämpfen. Man kann auch in der Weise verfahren, dass man den Stoff vor dem Drucken mit einem Reductionsmittel, z. B. Traubenzucker, präparirt. — Beispiel II. Man stellt eine Druckfarbe her aus

{ 115 g Gummi,
{ 82 „ Mehl,
{ 533 „ Wasser,
70 „ Zinnsalz,
100 „ Wasser,
100 „ Farbstoff des Pat. 129845 in Form einer 10proc. Paste.

Man bedruckt den Stoff, trocknet und passirt während $^1/_2$ Minute in auf etwa 65 bis 75° erwärmte Natronlauge von 18 bis 20° Bé., wäscht und trocknet. Das Zinnsalz kann man auch mit gleichem Erfolg durch Eisensulfat, Traubenzucker, Natriumhydrosulfit u. s. w. bez. durch Gemische derselben ersetzen. Bei Anwendung von Traubenzucker empfiehlt es sich, die alkalische Passage bei einer etwas höheren Temperatur, etwa bei 100°, vorzunehmen. — Ist die Druckfarbe mit Eisensulfat hergestellt worden, so muss zur Entfernung des gebildeten Eisenoxyds der alkalischen Behandlung eine Passage in verdünnter Schwefelsäure von etwa 3 bis 4° Bé. folgen. Leichter lässt sich das Eisenoxyd entfernen, wenn man der Druckfarbe von Anfang an 40 g Weinsäure auf 1 *l* Druckfarbe zusetzt. Um zu vermeiden, dass die nicht bedruckten weissen Flächen des Stoffes bei der alkalischen Passage angebläut werden, setzt man der Natronlauge, in welcher der Stoff fixirt wird, auf je 100 *l* derselben 5 g Natriumbichromat zu. Genau in derselben Weise verfährt man, wenn man statt des Farbstoffes des Patentes 129 845 den Farbstoff des Patentes 129 848 anwendet.

Herstellung von Geweben mit gemischten Farbtönen. Nach Wülfing & Sohn (D. R. P. Nr. 134 400) hat man hierfür bisher einerseits fertige, rohe oder einfarbige Gewebe in geeigneter Weise mit Druckfarben bedruckt bez. einer entsprechenden Nachbehandlung (Walken, Rauhen oder dergl.) unterzogen, um das Muster zu verwischen. Andererseits hat man unversponnene Rohfaser zur Anwendung gebracht. So wurde der Zug bez. das Fasermaterial zunächst, um durch den Färbeprocess die bestimmte Grundfarbe zu erhalten, gebeizt, ausgefärbt, gewaschen und getrocknet, um für die zweite Hauptoperation des Aufdruckens der gewünschten Farbe vermittels Druckgill vorbereitet zu sein. Die so aufgedruckte Farbe wurde durch Dampf fixirt, und die der Farbe beigegebenen Verdickungsmittel wie Dextrin, Gummi mussten durch eine

drei- und mehrfache Liseuse sorgfältig ausgewaschen und getrocknet werden, um das Material der Weiterverarbeitung zuführen zu können. Ein derartiges Verfahren ist daher sehr umständlich und zeitraubend und mithin mit nicht unwesentlichen Kosten verbunden. Nach dem Verfahren gemäss Patent 110 632 werden ihrer ganzen Länge nach in üblicher Weise gebeizte bez. vorbehandelte Kammzüge mit ungebeizten bez. anders vorbehandelten Kammzügen vermischt, versponnen und gefärbt. Hierdurch können aber naturgemäss keine reinen, streifenfreien Vigoureux-Effecte, sondern nur Melangen-Effecte erzielt werden, welche ein streifiges Aussehen besitzen. — Um alle diese Uebelstände, welche den bisher bekannten Verfahren, welche auf einer Verarbeitung der versponnenen Rohfaser beruhen, anhaften, zu vermeiden, wird im Gegensatz zu den bekannten Verfahren gemäss dem vorliegenden Verfahren der rohweisse Kammzug mit einer geeigneten Beize, wie z. B. mit Dextrin oder dergl. verdickte Chrom-, Kupfer- oder Eisenoxydsalzlösung, in Querstreifen bedruckt. Diese bedruckte Rohfaser wird dann in geeigneter Weise mit sauren Dämpfen behandelt, um die Beize zu fixiren. Es geschieht dies zweckmässig in der Weise, dass man das mit der angewendeten Beize bedruckte Material in einen Kasten bringt, welcher mit durchbrochenen Etagen (aus Latten oder dergl.) versehen ist, auf welche erst eine Schicht Stroh und eine Leinendecke oder dergl. und darauf das zu behandelnde Material gelegt wird. Auf dem Boden des Kastens befindet sich eine Dampfschlange, um mittels directen Dampfes eine Lösung einer Säure oder eines sauren Salzes zum Sieden zu erhitzen. Der Kasten wird, jedoch nicht fest, verschlossen, so dass die entwickelten Dämpfe durch die Kammzugbündel hindurchstreichen können. Diese Lösung besteht zweckmässig aus 100 bis 120 *l* Wasser, welchem man auf 100 k Kammzug z. B. 5 Proc. Wein-, Oxal- oder Essigsäure oder 6 Proc. saures weinsaures Kali und 1,5 Proc. Schwefelsäure oder auch nur 3 bis 4 Proc. Schwefelsäure hinzusetzt. Die Wirkung der lebhaft siedenden Lösung lässt sich dadurch erklären, dass mit den Wasserdämpfen wahrscheinlich angesäuertes Wasser fortgerissen wird. Bringt man gewöhnlichen Wasserdampf zur Anwendung, so erhält man gute Resultate, wenn man der Beize vor dem Aufdrucken oxalsaures oder milchsaures Ammoniak hinzusetzt. Der in dieser Weise behandelte Kammzug oder daraus hergestelltes Gespinnst, Gewebe oder dergl. wird darauf in geeigneter und bekannter Weise gefärbt.

Verfahren zum Aufdrucken und Fixiren von lithographischen und analogen Farben auf Textilstoffe von J. Diederichs (D. R. P. Nr. 130 914) ist dadurch gekennzeichnet, dass mit dem lithographischen Firniss verriebene Lacke, die aus basischen, neutralen, oder sauren, künstlichen oder natürlichen Farbstoffen mit diese absorbirenden Körpern, wie Kohle, Kaolin u. dgl., oder mit Albumin, Caseïn u. dgl. entstehen, auf Papier aufgedruckt werden und die Bilder vom Papier bei gleichzeitiger Einwirkung von Wärme auf den Textilstoff gedruckt werden, welcher vorher mit einem Metallsalz gebeizt oder, wenn

es sich um vegetabilische Faser handelt, durch Animalisiren mittels Albumins oder eines ähnlichen Körpers, oder durch Gummiren mit Gummilösung vorbereitet wurde.

Das Verfahren zum Verzieren von Geweben von E. Roussel (D. R. P. Nr. 128744) besteht darin, dass man die wollenen oder gemischten Gewebe zunächst färbt und nach dem Ausfärben die gewünschten Muster mittels einer die Farbe verändernden oder zerstörenden Aetze aufdruckt. Die so behandelten Stoffe werden dann einem zweiten Färbeprocess unterworfen. Die Ausführungen der Färbe- und Druckoperation werden auf bekannte Weise bewirkt, wobei selbstverständlich darauf zu achten ist, dass die zuerst für die Färbung benutzten Farbstoffe durch den darauf folgenden Aetzdruck in der gewünschten Weise ganz oder theilweise geätzt werden können. Der zweite Färbeprocess, welcher naturgemäss sich auch auf die geätzten Stellen, wie auf den Fond (Grund) des Gewebes bezieht, vereinigt sich mit der ersten Ausfärbung vor der Aetzung, und es werden dadurch die scharfen Umrisse etwas verwischt, derart, dass man ganz weiche Muster von wesentlich schönerem Gesammteindruck erhält und man die harten Umrisse, welche die gewöhnlichen Stoffdrucke unvortheilhaft von der Malerei und sonstigen Stoffdecorationen unterscheiden, völlig vermeidet.

Zur Herstellung von Reserve- oder Pappdruckmassen (vgl. J. 1901, 558) wird nach Angabe der Gesellschaft des Hoz'schen Druckverfahrens (D. R. P. Nr. 135296) in Ergänzung des Hauptpat. (J. 1901, II, 558) ein möglichst farbloser Papp aus Wachs und Colophonium unter Zusatz von Schweinefett, Stearin u. dgl. hergestellt; dieser Papp wird mit Terpentinöl und ähnlichen fettlösenden oder fettverdünnenden Mitteln druckgerecht gemacht bez. zur druckgerechten Consistenz gebracht. Die Art der zu druckenden Muster bedingt die geeigneten procentualen Verhältnisse der Mischung, ganz besonders aber die in Frage kommende Druckart, d. h. ob mittels gravirten oder erhabenen Druckorgans gedruckt wird. Dieser Papp wird aufgedruckt und dann getrocknet, wobei sich das Terpentinöl u. dgl. verflüchtigen; es entsteht auf dem Gewebe eine ziemlich dichte Decke, welche die Eigenschaft hat, wasserabstossend zu sein. Wird nun das derart gedruckte Gewebe in das Färbebad gebracht, so kann die Färbung nur da erfolgen bez. die Farbflotte hinzutreten, wo kein vorgedruckter Papp sich befindet, und es bleibt somit die mit Papp gedeckte Zeichnung ungefärbt (weiss). Es wird schliesslich dieser Wachspapp im Benzinbad weggewaschen und das auf diese Weise reservirte Druckmuster (daher der Name Reservagedruck) erscheint weiss in dunklem Grund. — Zu dem in der Einleitung angegebenen Zweck werden nun die gelösten Farbstoffe oder wässerigen Farblösungen durch Reservedruckpasten oder Pappdruckmassen, wie sie zum Drucken von Textilstoffen dienen, ersetzt, welche dann mit fetten Verdickungsmitteln (wie z. B. Leinölfirniss) vermengt werden. Ein solches Gemisch von Reservepappfarbe wird beispielsweise in folgender Weise zusammengesetzt: 30 Proc. gelbes Wachs,

10 Proc. Canadabalsam, 10 Proc. Stearin ohne besondere Lösungsmittel behandelt, sondern nur bei gelinder Wärme zusammengeschmolzen und warm mit 50 Proc. Leinölfirniss vereinigt und innig bis zur Erzielung einer geschmeidigen Masse zusammengerieben. Dieses Gemisch ist als guter Durchschnitt zu betrachten. Je nachdem es sich um zarte oder schwere Muster, um leichte oder schwere Gewebe, welche schwache oder satte Deckung erfordern, um Seide oder Baumwolle handelt, oder je nachdem feine Linien zusammenliegen oder volle grosse Flächen, wird diese Farbmischung ziemlich stark abgeändert. Der Gehalt an dem festen Wachs im Verhältniss zum flüssigen Leinölfirniss wird geändert. Meist werden auch Procente von Wachs durch Colophonium, Paraffin u. dgl. und dann Procente des Leinöls durch Vaselinöl, Lavendelöl oder ähnliche ätherische Oele ersetzt. Immer bleibt sich das Princip gleich, dass feste Wachsgemische (oder Harzgemische) mit dünneren Oel- oder Fettgemengen zu druckfähiger Farbe gemischt werden. Die Wachsgemische haben den Zweck, das Gewebe zu decken, so dass es von der Färbeflotte nicht angegriffen werden kann, und die Fettgemenge andererseits den Zweck, die sonst feste, stumpfe Farbe druckfähig zu machen, ohne dass das Aufbringen des Wachses beeinträchtigt wird. — Werden die mit solchen Farbmischungen auf Gewebe hergestellten Drucke wie in der Textildruckerei im Färbebad behandelt und hernach im Benzinbad gewaschen, so ergeben sie das Gleiche wie dort, d. h. weisse Druckzeichnung in gefärbtem Grund. Wird dieser Pappfarbe irgend eine der im Hauptpatent geschützten Druckfarben-Gemische aus gelösten, festen oder teigigen Farbstoffen und fetter, z. B. Leinölfirniss-Verdickung, beigemischt, so erhält man das Druckmuster farbig auf gefärbtem Grund. 25 Proc. gelbes Wachs, 10 Proc. Canadabalsam, 10 Proc. Stearin geschmolzen und warm zu 20 Proc. Leinölfirniss mit 10 Proc. Vaselin, beides zusammengerieben mit 25 Proc. fertiger Druckfarbe des Hauptpatentes, z. B. Fuchsinroth- oder Alizarinblau-Druckfarbe. Da diese Druckfarben gelöste Farbstoffe enthalten, mit oder ohne die entsprechenden Beizmittel, so ist nebst dem sonst üblichen Färben im Bad und Auswaschen in Benzin u. dgl. eine Dämpfung der Drucke nothwendig, um die Farbe zu entwickeln und auf der Faser zu befestigen. Die Dämpfung erfolgt, je nachdem es sich um Seide oder um Baumwolle u. s. w. handelt, verschieden, bei Seide ohne oder mit nur schwachem Ueberdruck, bei Baumwolle bei $^1/_2$ Atm. Druck und dauert $^3/_4$ bis 1 Stunde. — Auch bunte Effecte, wie sie in der Textildruckerei durch Pappdruck kaum erreichbar sind, können mit der chemischen Druckart mit Hilfe der neuen Pappdruckfarben sehr leicht erzielt werden, wenn hierzu die Farben des Hauptpatentes in der Weise zur Verwendung kommen, dass ein buntes Muster in verschiedenen, mit den Farben des Hauptpatentes gefärbten Pappfarben nach Recept II gedruckt und dann die weissen „Lichter“ mit Pappfarbe nach Recept I überdruckt werden, oder dass alle Farben mit reinen Farben des Hauptpatentes gedruckt und alles einschliessl. der „Lichter“ mit farblosem Papp nach Recept I überdruckt wird. Färbung,

Waschung und Dämpfung dieser Drucke erfolgt in gleicher Weise wie vorhin.

Aufdrucken farbiger Muster auf Stoffe. Nach C. Hummel (D. R. P. Nr. 129 611) werden zur Erzielung scharfer Grenzen auf derjenigen Oberfläche des Stoffes, welche bedruckt werden soll, zunächst die nicht zu färbenden Stellen durch einen Schutzkörper abgedeckt und unter Mitwirkung eines Gegenkörpers verdichtet, welcher an den zu färbenden Stellen des Arbeitsgutes den Durchgang von gepresster oder verdünnter Luft gestattet. Das Auftragen der Farben geschieht schliesslich gleichzeitig oder nach einander innerhalb der vom Schutzkörper nicht bedeckten Flächentheile durch eingefärbte Druckformen.

Herstellung geperlt aussehender Fäden oder Perlfäden. R. Weil (D. R. P. Nr. 128 692) führt sehr dünne oder glatte Fäden durch Lösungen von Gelatine, welche mit Farbstoffen versetzt sein können, so schnell, dass sich die an den Fäden haftende Flüssigkeit in gewissen Abständen zu Tröpfchen zusammengibt, welche beim Trocknen unter Zurücklassen der Gelatine fest werden. Das Gelatinegefäss besitzt auf seiner unteren Seite ein Kautschukblatt, durch dessen Löcher die von dem Gestell kommenden Fäden eintreten, ohne dass Gelatinelösung austreten könnte. Die Höhe der Gelatinelösung wird durch ein umgekehrtes Gefäss constant erhalten. Zum Aufwickeln der Perlfäden dient eine Vorrichtung aus Stäben, welche sprossenartig in gewissen Abständen mittels Holzstückchen auf zwei parallelen Bändern angeordnet sind, um viele Fäden zu gleicher Zeit aufrollen zu können und ein Zusammenhaften der Fäden unter einander zu vermeiden. Der Haspel zum Färben, Waschen, Bleichen oder Tränken der Perlfäden besteht aus Kranzarmen mit Spalten, in welche Querstäbe nach Maassgabe des Aufwickelns der Fäden eingelegt werden können.

Das Verfahren zur Herstellung von Linoleummosaik unter Verwendung von aus farbigen Platten den Theilreihen des Musters entsprechend gebildeten Körpern, hieraus durch Zerschneiden gewonnenen gestreiften Platten, einem durch Zusammenstellung derselben nach Maassgabe des Musters gebildeten Musterblock und aus diesem durch Querschnitte gebildeten Mosaikplatten, erfährt nach E. Deussen (D. R. P. Nr. 130 308) eine Vereinfachung dadurch, dass die den Theilreihen des Musters entsprechenden Körper durch einen zur Körperachse parallel verlaufenden Spiralschnitt in längsgestreifte Deckmassebahnen zerschnitten werden. Die grosse Anzahl der einzelnen kleinen Theilreihenplatten sowie der kleineren Musterwürfel kommt dadurch in Wegfall.

Zur Herstellung von Linoleummosaik u. dgl. Stoffen aus gekörnter Deckmasse wird nach E. Deussen (D. R. P. Nr. 128 734) zunächst ein die sämmtlichen Farbfelder der Vorlage als Querstreifen aufweisender Deckmasselängsstreifen gebildet, dieser wird dann seiner Längsrichtung nach in Streifen von der Breite eines Theilfeldes der

Mustervorlage zerlegt und die so gewonnenen Streifen werden endlich auf einer Unterlage mit dieser unter eventueller Zerlegung in abgepasste Längen durch Nebeneinanderfügung in einer der Vorlage entsprechenden Weise vereinigt.

Um durchgehende Farbmuster in Linoleum o. dgl. Stoffe in bekannter Weise mittels in das Arbeitsgut gesaugter oder gepresster Farbstoffe, aber in einem ununterbrochenen Arbeitsgange herzustellen, sind nach C. Tönjes (D. R. P. Nr. 127 230) die dem Muster entsprechend gebildeten Farbkammern auf dem Umfange einer Trommel angeordnet. Dieselbe dreht sich an der Stoffbahn anliegend entsprechend der Fortbewegung der letzteren und führt so ihre Kammern nach einander an die Stoffbahn heran.

Linoleummosaik unter Verwendung einer besonderen Linoleum-Cementmasse. Nach K. Klic (D. R. P. Nr. 127 830) werden die zu beliebiger Form geschnittenen oder gewalzten Linoleumstücke (Bänder, Platten u. s. w.) in frischem Zustande mittels eines Klebmittels verbunden, welches durch Aufquellen und Zerreiben des als Linoleumcement bekannten Körpers mit flüchtigen Lösungsmitteln (Spiritus, Terpentinöl, Benzol, Petroleum, Schwefelkohlenstoff o. dgl.) zu einer Emulsion erhalten ist. Das Klebmittel ist besonders für den Fall wichtig, wenn aus Platten zusammengeleimte Linoleumblöcke in dünne Scheiben zerschnitten werden, wobei die Kittstellen stark beansprucht werden.

Herstellung von Linoleummosaik. Nach C. H. Scott (D. R. P. Nr. 132 833) werden mit Hilfe einer schrittweise bewegten Musterkarte oder Trommel nur diejenigen Formpressen in Thätigkeit gesetzt, welche für die Herstellung des Musters gerade gebraucht werden. Nachdem die in den Formpressen hergestellten Deckmassewürfel aufgepresst worden sind, wird der Stoff um die Breite einer Musterreihe weitergeführt, und hierauf werden beispielsweise diejenigen Formpressen, die in der vorigen Reihe nicht zur Wirkung kamen, in Thätigkeit gesetzt.

Verfahren der Farbenfabriken. Den Rundschreiben und Musterkarten der Farbenfabriken seien folgende Angaben entnommen:

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation: Schwefelblau L extra unter Zusatz von Schwefelnatrium gefärbt gibt ein Grau, welches durch Oxydation in Blau verwandelt wird. Je stärker die directe Färbung oxydirt wird, desto röthlicher und lebhafter wird die entwickelte Nüance; gleichzeitig werden aber die Wasch- und Kochechtheit herabgesetzt. Um in dieser Hinsicht vollkommen echte Färbung zu erhalten, darf deshalb die Entwickelung nicht zu weit getrieben werden, oder es muss eine Nachbehandlung mit Metallsalzen eintreten. Die einfachste Art der Entwickelung besteht in einem kochenden Behandeln der gefärbten und gespülten Waare mit 5 Proc. Seife und 5 Proc. Soda während 1 Stunde, nachdem durch Zusatz von 5 Proc. Natriumbisulfit zum vorletzten auf etwa 50° angewärmten Spül-

bade die Reste von Schwefelnatrium aus der Waare entfernt worden sind. Diese Methode eignet sich für helle und mittlere Töne auf leichter Stückwaare, die auf der Haspelkufe behandelt wird. Man erhält ein gedecktes, grünstichiges Blau. Oder man bringt die gespülte Färbung in ein Bad von 80°, das je nach Härte des Wassers 3 bis 5 Proc. Essigsäure und 1 Proc. Chromkali enthält. Man zieht etwa 15 Minuten lang um, setzt 3 Proc. Kupfervitriol nach und behandelt noch weitere 15 Minuten. Dann wird kalt gespült und kochend mit 5 Proc. Soda und 5 Proc. Seife geseift. Das Seifen ist bei dieser Behandlungsweise unbedingt nöthig, sowohl zur vollen Entwickelung als auch besonders zur Erhaltung der Faserfestigkeit. — Eine lebhaftere Nüance kann ohne Schädigung der Echtheit dadurch erzielt werden, dass die mit Chromkali und Kupfervitriol fixirte Färbung nach dem Spülen durch ein kaltes stehendes Bad genommen wird, das im Liter 25 g neutrales Sulfit enthält. Dann wird geschleudert, 1 bis 2 Stunden an der Luft verhängt und kochend geseift, wie oben angegeben. Lichtechte Färbungen, jedoch von mässiger Waschechtheit, erhält man, indem man die gespülte Färbung durch ein stehendes kaltes Bad nimmt, welches im Liter 25 g Natriumsulfit oder -Bisulfit enthält, ausquetscht, 1 Stunde verhängt, spült und trocknet, oder die gespülte Färbung wird kalt $^1/_4$ Stunde lang mit 1 Proc. Permanganat (für 5 Proc. Farbstoff) und 2 Proc. Natronlauge behandelt, gespült und das Blau dann auf kaltem Bade, welches etwa 10 Proc. Bisulfit enthält, entwickelt.

Schwefelbraun G und 2 G liefern auf Baumwolle und Leinen ohne Nachbehandlung sehr echte Färbungen. Beide Farbstoffe färben Baumwolle auch schon kalt ohne jeden Zusatz; die Bäder werden aber nicht erschöpft. Das Bad wird zunächst mit Soda versetzt, aufgekocht, der Farbstoff unter Zusatz der gleichen Menge von Schwefelnatrium mit kochender Flotte aufgelöst, diese Lösung ins Bad gegeben und schliesslich das Salz zugesetzt. Das Färben muss auf Holz- oder Eisengefässen geschehen, da Kupfer und andere Metalle durch das zur Verwendung gelangende Schwefelnatrium angegriffen werden. Zur Ersparniss von Schwefelnatrium und zur Erzielung gleichmässiger Färbungen empfiehlt es sich, Garne auf gebogenen Stöcken zu färben, so dass das Garn untergetaucht bleibt. Man zieht dann zu Anfang dreimal um, späterhin jede Viertelstunde, quetscht zum Schluss ab und spült gründlich.

Naphtogenblau 2R ist ein substantiver Baumwollfarbstoff, welcher, auf der Faser diazotirt und mit β-Naphtol gekuppelt, ein Marineblau von grosser Wasch- und Lichtechtheit liefert. — Es wird z. B. mit 4 Proc. Naphtogenblau 2 R auf ungebleichter Baumwolle im kochenden Bade unter Zusatz von 20 Proc. Glaubersalz und 1 Proc. Soda gefärbt; nach dem Färben wird leicht gespült, im kalten Diazotirungsbade, welches für 10 k Baumwolle 300 g Natriumnitrit und 1200 g Salzsäure (20° Bé.) enthält, 15 bis 30 Minuten behandelt, ausgerungen, leicht gespült und hierauf in dem Entwickelungsbade, das auf 10 k Baumwolle 100 g β-Naphtol, gelöst unter Zusatz von 100 g Natronlauge (40° Bé.) enthielt,

15 bis 30 Minuten umgezogen. Zum Schluss wird gespült, geseift und getrocknet. — Der Farbstoff ist leicht löslich und die Bäder ziehen gut aus. Es kann ohne Bedenken auf Kupfergefässen gefärbt werden; Eisen beeinflusst die Nüance etwas. Die directen Färbungen ergeben stumpfe, röthlich blaue Nüancen von guter Lichtechtheit. Bei der Entwickelung kommt nur die Combination mit β-Naphtol in Betracht; die übrigen gebräuchlichen Entwickler bieten kein Interesse. — Die Waschechtheit ist sehr gut; selbst bei starker Wäsche gehen die Färbungen in der Nüance nicht zurück und bluten nicht auf Weiss. Die Säure-, Alkali-, Bügel- und Reibechtheit sind gut; die Chlorechtheit ist mässig. Die Lichtechtheit ist hervorragend gut. Da Wasch-, Reib- und Lichtechtheit der Naphtogenblaufärbungen grösser sind als bei Indigofärbungen, so wird der Farbstoff als Ersatzproduct für Indigo empfohlen. — Naphtogenblau 2 R eignet sich für Baumwolle, Leinen u. s. w. und zwar in gleicher Weise zum Färben von Garnen, Cops, Bobinen, loser Baumwolle und Stückwaare.

Badische Anilin- und Sodafabrik. Indanthren C in Teig besitzt die gleiche Echtheit wie Indanthren S, soll aber Färbungen liefern, welche selbst bei starkem Chloren nur eine geringe Nüancenveränderung erleiden. Die gewöhnlichen Chlorprocesse hält der Farbstoff ohne merklichen Umschlag des Tones aus. Beim Behandeln mit Seife und Soda in kochendem Bade, sowie beim Dämpfen bez. feuchten Bügeln verändern sich die Färbungen nur unwesentlich, während solche mit Indanthren S rother werden. Die Nüance ist wesentlich grüner als diejenige der S-Marke. Beim Färben soll die Temperatur des Bades 50° nicht übersteigen. Bei höherer Temperatur tritt eine Veränderung des Farbstoffs insofern ein, als die Färbungen mit steigender Temperatur an Chlorechtheit verlieren.

Reservedruck mit Indanthren S. Der Baumwollstoff wird mit einem Schutzpapp aus 50 g Weinsäure, gepulvert, 50 g chlorsaurem Natron, gepulvert, gelöst in 900 g Britishgumverdickung zu 1000 g überdruckt und gut bei 50 bis 60° getrocknet. Nach dem Trocknen überdruckt man mit

50 bis 200 g Indanthren S in Teig,
40 „ 120 „ Eisenvitriol,
7,5 „ 20 „ Zinnsalz und
902,5 „ 660 „ Verdickung,

trocknet und zieht bei 65 bis 70° durch Natronlauge von 19 bis 20° Bé. Hierauf wäscht man den Stoff gut aus, säuert mit Schwefelsäure ab, wäscht wieder und seift. Der Stoff tritt über einen Breithalter in einen Behälter, in welchem sich 19 bis 20° Bé. starke Natronlauge obiger Temperatur befindet, ein und verbleibt hierin etwa 30 Secunden. Um ein Anblauen ins Weisse zu verhindern, welches hauptsächlich auftritt, wenn viele Stücke hintereinander durch dasselbe Laugenbad genommen werden, setzt man für 1 *l* Laugenbad $^1/_2$ bis 1 cc einer 5proc. Kaliumbichromatlösung zu, wodurch der überschüssige Farbstoff niedergeschlagen

und eine Küpenbildung im Laugenbade selbst verhindert wird. An Stelle von Kaliumbichromat lässt sich auch Braunstein verwenden, welcher als milderes Oxydationsmittel keine ungünstige Wirkung auf das fixirte Indanthren ausüben kann. 750 g Manganchlorür werden in 1750 cc kaltem Wasser gelöst, dazu 500 cc Natronlauge 30 Bé. und 2 *l* Chlorkalklösung 8° Bé. gegeben, wodurch der Braunstein ausgefällt wird. Die Paste enthält etwa 15 Proc. Braunstein; man gibt dem Laugenbad je nach der Stärke des zu druckenden Musters 1 bis 10 *l* obigen Braunsteinteigs auf 100 *l* Natronlauge 19 bis 20° Bé. zu. Ein Abquetschen der Waare beim Austreten aus der warmen Lauge ist nicht statthaft, weil dadurch ein Abflecken, besonders bei Böden zu befürchten ist. Man lässt daher das Stück aus der warmen Lauge in kalte Natronlauge eintreten, worauf der Stoff abgequetscht werden kann. Nun tritt der Stoff in einen dritten Behälter ein, um in fliessendem Wasser gut gewaschen zu werden. Hierauf wird mit möglichst viel Wasser kurze Zeit mittels einer Spritzvorrichtung abgespritzt, dann wieder in einem Behälter mit viel Wasser gründlich gewaschen und endlich durch Schwefelsäure 3° Bé. genommen. Beim Austreten aus dem Säurebehälter werden die Stücke nicht abgequetscht. Bei Drucken, welche über 100 g Farbstoff im Liter Druckfarbe enthalten, müssen die Stücke noch nachträglich in eine 2 bis 3° Bé. starke Schwefelsäure während mindestens 1 Stunde eingelegt werden; enthalten die Druckfarben 100 g und weniger Farbstoff, so genügt es, die mit der Säure getränkten Stücke 1 Stunde lang auf einander liegen zu lassen. Zum Schluss folgt gründliches Spülen sowie Seifen bei 80° oder kochend.

Indanthren auf Baumwollcops u. dgl. Die Cops u. s. w. werden zur guten Durchfeuchtung und Reinigung in dem zum Färben dienenden Apparat während einer Stunde mit 2 bis 3 g calcinirter Soda und 2 bis 3 g Türkischrothöl F im Liter Wasser ausgekocht und dann gut gewaschen. Man vermischt den mit der etwa 10fachen Menge Wasser angerührten Farbstoff mit Natronlauge von 30° Bé. und füllt den Behälter mit etwa 60° warmem Wasser auf. Nun setzt man das Hydrosulfit zu, rührt gut, aber nicht zu stark um, bis der Farbstoff in Lösung gegangen ist. Dann gibt man das noch erforderliche Wasser zur Lösung und lässt nach erfolgtem Umrühren die etwa 40° warme Färbeflotte in den Apparat laufen, der vorher mit den Cops beschickt wurde. Man erwärmt in etwa 1/4 Stunde auf 60° und hält noch etwa 1/4 Stunde bis 20 Minuten bei dieser Temperatur. Schliesslich wird die Flotte, falls sie wiederholt gebraucht werden soll, in den Farbebehälter abgelassen; die Cops werden mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, dann 1/4 Stunde mit frischem Wasser gekocht, hierauf mit 5 cc Essigsäure von 6° Bé. (30 Proc.) im Liter Wasser während 10 Minuten bei etwa 25° gesäuert, endlich gut gewaschen. Wenn nöthig, können die Cops u. s. w. im Apparat geseift werden. Die Verhältnisse von Farbstoff, Wasser, Natronlauge und Hydrosulfit sind für die einzelnen Nüancen in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

Für 10 k Cops u. s. w.

	1 Proc.	2 Proc.	5 Proc.	10 Proc.	15 Proc.
Indanthren X bez. S in Teig . . . . . g	100	200	500	1000	1500
Wasser l	100 bis 150	100 bis 150	100 bis 150	100 bis 150	100 bis 150
Natronlauge von 30° Bé. l	2 bis 3	2 bis 3	2 bis 3	2 bis 3	2 bis 3
Hydrosulfit von 13° Bé. cc	500	1000	2500	3500	4500
bez. Hydrosulfit, fest . . g	50	100	250	350	450
Hydrosulfit, gelöst in Wasser cc	450	900	2250	3150	4050

Die Wassermenge richtet sich nach der Construction des Apparates, die Natronlauge nach der Grösse der Flotte; auf je 1 *l* Flotte kommen 20 cc Natronlauge von 30° Bé.

Die Anthracenfarbstoffe Indanthren X und S zeichnen sich durch Echtheitseigenschaften aus. Sie eignen sich ausschliesslich für Baumwolle, Leinen, Ramie, Jute u. s. w., und zwar in den verschiedensten Verarbeitungsstadien als lose Baumwolle, Baumwollzug, Kardenbänder, Cops, Kreuzspulen, Garn und Stückwaare. Sie sind hier in erster Linie für solche Artikel sehr wichtig, bei denen es sich um sehr licht- und waschechte Töne handelt, wie bei Stick- und Häkelgarnen, Damast, Buntgeweben, Posamentirwaaren, Vorhängen, gefärbten und gedruckten Kleider- und Hemdenstoffen. Die Marke Indanthren X ist in erster Linie für Färbereizwecke, die Marke S für die Druckerei bestimmt. — Indanthren X gibt mit Natronlauge und einem geeigneten Reductionsmittel, am besten Natriumhydrosulfit, eine blaue Lösung, eine Art Küpe, aus welcher Baumwolle den Farbstoff direct aufnimmt, ohne dass, wie bei Indigo, ein Vergrünungsprocess stattfindet; es entsteht sofort eine blaue Färbung, welche sich, aus dem Färbebad an die Luft gebracht, nicht merklich verändert. Beim Aufdruck auf Baumwollstoff wird Indanthren in Mischung mit Natronlauge und einem Reductionsmittel (Zinnoxydul) verwendet und durch Dämpfen fixirt. Eine zweite Methode besteht darin, dass man den Farbstoff mit Eisenvitriol und Zinnsalz aufdruckt und durch eine Passage im Natronlaugenbade entwickelt.

Kryogenschwarz D, ein Schwefelfarbstoff, hat vor den älteren Marken der gleichen Firma den grossen Vorzug, ohne nachbehandelt werden zu müssen, direct ein Schwarz zu liefern, das eine gute Lagerechtheit und sonstige vorzügliche Echtheitseigenschaften besitzt. Der Farbstoff ist etwa 25 Proc. farbstärker als die älteren Marken. Das Färbebad setzt sich zusammen aus 15 Proc. Kryogenschwarz D, 10 Proc. Schwefelnatrium, 10 Proc. Soda calc. und 50 Proc. Kochsalz. Auf 100 k Baumwollgarn nimmt man etwa 20 hl Wasser. Man löst den Farbstoff stets zusammen mit dem Schwefelnatrium und der Soda durch

Uebergiessen mit kochendem Wasser. Man geht mit dem abgekochten und geschleuderten Garn in das heisse Bad ein und zieht mit dem Stecher einige Male hinter einander, dann aber nur noch etwa alle 10 Minuten um. In den meisten Fällen kann auf den gewöhnlichen Färbestöcken gefärbt werden, wenn man die Vorsicht beobachtet, die Garne möglichst tief in die Flotte eintauchen zu lassen. Werden besonders hohe Ansprüche an Egalität gestellt, so empfiehlt es sich, an Stelle der Färbestöcke die für Schwefelfarbstoffe vielfach benutzten gebogenen Gasröhren ‾|____|‾, bei welchen das Garn unter der Flotte bleibt, zu verwenden. Das Färben erfolgt während etwa einer Stunde nahe der Kochtemperatur. Dann windet man über der Flotte ab, wobei man bei einiger Uebung so arbeiten kann, dass nicht mehr als etwa $^1/_{10}$ der Flüssigkeit verloren geht. Wird abgequetscht oder 3mal auf der Docke abgewunden, dann sind die Verluste an Flotte noch wesentlich geringer. Schliesslich wird gut gespült und für den Fall, dass die Nüance etwas duftiger, blaustichiger gewünscht wird, in bekannter Weise avivirt. Eine gute Avivirmethode ist z. B.: 450 g Kartoffelmehl oder Stärke werden mit 450 g Schweinefett gut aufgekocht und dem 60 bis 70° warmem Avivirbade zugesetzt; in diesem Bade wird das Garn etwa 5mal umgezogen. Eine Beigabe von etwas Türkischrothöl zur Avivirflotte ist zu empfehlen. —

Casella & Cp.: Immedialbraun RR zeigt einen ausgesprochen röthlichen Ton und ist zum Färben von Garn, loser Baumwolle, Baumwolle in Kettenform und Stückwaare geeignet. Durch Nachbehandluug mit Chromkali und Kupfervitriol wird die Nüance nur wenig verändert, die Lichtechtheit dagegen verbessert. — Immedialgelb D, das erste Schwefelgelb mit genügender Echtheit, soll zur directen Herstellung gelber Töne wie auch in Mischung mit den anderen Immedialfarben vortheilhafte Verwendung finden. Gefärbt wird Garn und lose Baumwolle unter Zusatz von calc. Soda, Schwefelnatrium und Kochsalz. Beim Weiterfärben müssen die Zusätze entsprechend ergänzt werden. Beim Färben von Geweben, sowie beim Färben auf mechanischen Apparaten ist weniger Salz und mehr Schwefelnatrium zu nehmen. Durch Nachbehandlung mit Chromkali und Kupfervitriol wird die Nüance etwas gedeckter und die Lichtechtheit wesentlich erhöht. — Immedialorange C, ein Schwefelfarbstoff von ausgeprägter Orange-Nüance, wird in gleicher Weise gefärbt und besitzt auch die gleichen Echtheitseigenschaften. — Immedialolive B wird ebenfalls wie Immedialgelb D gefärbt. Eine Erhöhung der Lichtechtheit lässt sich durch Nachbehandlung mit Chromkali und Kupfervitriol erzielen.

Immedialblau CR eignet sich zum Färben von Copsen auf mechanischen Apparaten. Das Ansatzbad besteht aus 9 hl Wasser, 4 *l* Natronlauge von 40° Bé., 10 k Immedialblau CR und 10 k Schwefelnatrium (kryst.). Beim Weiterfärben in dem gleichen Bade sind vom Gewichte der zu färbenden Cops zu nehmen: $1^1/_2$ bis 2 Proc. Natronlauge von 40° Bé., 6 bis 10 Proc. Immedialblau CR und 6 bis 10 Proc. Schwefelnatrium. Gefärbt wird etwa $^3/_4$ Stunden bei Kochtemperatur.

Nach dem Färben wird die überschüssige Flotte aus den Copsen durch das Vacuum oder eine Pumpe abgesaugt und zur gründlichen Entfernung der Flotte nochmals mit Druckluft oder Dampf gut abgepresst. Dann werden die Copse etwa $^3/_4$ Stunden gedämpft, entweder auf dem Apparate selbst oder auch in einem besonderen kleinen Kasten. Die Färbungen reiben nicht ab, sind vorzüglich wasch- und lichtecht und kosten etwa nur halb so viel als mit Indigo erhaltene.

Immedial-Directblau B als Untergrund für Färbungen auf der Indigoküpe angewendet, liefert auf diese Weise volle und lebhafte Töne auf verhältnissmässig schwachen Küpen. Beim Färben von mercerisirten Garnen wird in Folge der hohen Aufnahmefähigkeit der Faser viel weniger Farbstoff benöthigt, es können die Mengen um etwa $^1/_4$ verringert werden. Dasselbe gilt für Leinengarn, bei welchem ausserdem die Kochsalzmenge um die Hälfte reducirt wird. — Das Färben von loser Baumwolle erfolgt am besten in Holz- oder Eisengefässen auf annähernd den gleichen Ansatz- und Verbrauchsmengen wie für die Garnfärberei. Man färbt etwa 1 Stunde im heissen Bade, wirft dann die Baumwolle in Körbe oder auf Latten so auf, dass die Flotte ins Färbegefäss zurückläuft, spült, seift und trocknet. Die Lebhaftigkeit der Nüance wird erhöht, wenn man die Baumwolle nach dem Färben bez. dem Centrifugiren ungespült einige Stunden liegen lässt. Zum Färben von Baumwoll-Stückwaaren eignen sich am besten die mit Quetschwalzen versehenen Jigger. Man setzt dem Bade die Salzmengen nebst Türkischrothöl, der Hälfte des Farbstoffs zu, lässt gut aufkochen und geht mit der Waare ein, um nach der ersten Passage den Rest des Farbstoffs zuzugeben. Man arbeitet $^3/_4$ bis 1 Stunde, quetscht beim Herausnehmen ab und spült sofort in kaltem Wasser. Wo keine Abquetschvorrichtung vorhanden ist, lässt man die Waare sofort in einen bereitstehenden, mit kaltem Wasser gefüllten Jigger einlaufen und spült fertig. — Leinen- und Halbleinenstückwaare färbt man wie Baumwolle auf dem Jigger, arbeitet jedoch, um gutes Durchfärben zu erreichen, ohne jeden Zusatz von Kochsalz und mit erhöhten Mengen von Schwefelnatrium und Türkischrothöl. Auch ist auf ein gutes Vorkochen der Waare Gewicht zu legen.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Die Diphenylschwarzbase I, ein Diphenylaminabkömmling, liefert bei der Oxydation auf der Faser ein unvergrünliches Schwarz. Weder durch atmosphärische Einflüsse noch durch verdünnte Säuren oder durch directe Einwirkung von schwefliger Säure wird es in das grüne Emeraldin umgewandelt, welches sich bei Anilinschwarz bildet. Eine Corrosion der Faser ist bei Anwendung von Diphenylschwarzbase ausgeschlossen, da zur Lösung derselben Essigsäure verwendet wird und die Oxydation ohne Anwendung von Mineralsäuren erfolgt. Das neue Schwarz lässt sich fast überall da anwenden, wo bis jetzt Anilindampfschwarz, Oxydationsschwarz oder Blauholzschwarz gebraucht werden. Man braucht für 1 *l* Druckfarbe nur 30 g Farbstoff, also nur den dritten Theil derjenigen Anilinmenge, die für ein volles, tiefes Schwarz erforderlich ist.

Das Diphenylschwarz kann auch neben allen Dampffarben, insbesondere auch neben den eisenempfindlichen Alizarin-Roth und -Rosafarben gedruckt werden. Ebenso hat es gegenüber dem Anilinblutlaugensalzschwarz den Vortheil, dass beim Dämpfen keine Blausäuredämpfe auftreten und dass zur vollständigen Entwickelung kein Nachchromiren erforderlich ist. Da ferner der Farbstoff die Faser nicht angreift, ist er auch für dünne Stoffe wie Batiste u. s. w. zu verwenden, bei denen Anilinschwarz wegen der Corrosionsgefahr ausgeschlossen ist, und für Garndruck, wobei es vortheilhaft (ohne zu dämpfen) nur durch Trocknen entwickelt werden kann. Die Diphenylschwarzbase eignet sich auch zum Klotzen von Baumwollstoff, Baumwollketten oder Garnen, indem sie hierbei (ohne zu dämpfen) nur durch einen Durchzug über die Trockencylinder bez. in einem heissen Trockenraum entwickelt wird, doch ist hierbei eine relativ grosse Menge Essigsäure nöthig, um die Base in Lösung zu halten; selbstverständlich kann man die Klotzungen auch in der Hotflue trocknen und im Mather-Platt entwickeln. Ebenso wie auf Baumwolle lässt sich das Schwarz auch auf Halbseide und Seide herstellen. — Das Product ist im Wasser sehr wenig, dagegen in Essigsäure oder Acetin leicht löslich. Zur Oxydation kann eine grosse Anzahl der gebräuchlichen Oxydationsmittel angewendet werden, doch werden erfahrungsgemäss mit den Chloraten von Natron und Thonerde und Kupfersalzen die besten Resultate erzielt.

Verwendung von künstlichem Indigo. Die Ansätze der für Baumwolle verwendeten Küpen sind folgende:

Eisenvitriol-Küpe: 5 k Indigo MLB bez. G pulv., oder 25 k Teig 20 Proc., 25 k Eisenvitriol, 30 k Kalk.

Zink-Bisulfit-Natron-Küpe: 5 k Indigo MLB bez. G pulv., oder 25 k Teig 20 Proc., 15 *l* Natronlauge 40° Bé., dazu eine Mischung von 20 *l* Natriumbisulfit 38 bis 40° Bé. mit 2 k 500 g Zinkstaub.

Zink-Kalk-Küpe: 5 k Indigo MLB bez. G pulv., oder 25 k Teig 20 Proc., 4 k 500 g bis 5 k 500 g Zinkstaub, 14 bis 15 k Kalk.

Hydrosulfit-Küpe: 5 k Indigo MLB bez. G pulv., oder 25 k Teig 20 Proc., 16 *l* Natronlauge 40° Bé., 125 bis 130 *l* Hydrosulfit 13° Bé.

Für Wolle geschieht das Ansetzen der Küpe (auf etwa 30 hl berechnet), indem man das Gefäss (Holzbottich) mit Wasser füllt, auf 50 bis 55° erwärmt und 1 bis 2 *l* Ammoniak bis zur schwachalkalischen Reaction hinzugibt. Hierauf setzt man nacheinander 10 *l* Leimlösung 1:10, 10 bis 15 *l* Hydrosulfit 20° Bé. und 5 bis 10 *l* Indigoküpe I 20 Proc. hinzu. Die Menge der anzuwendenden Indigoküpe I richtet sich nach der Tiefe des herzustellenden Blaus. Bei gut stehender Küpe muss die Flotte grünlich-gelb aussehen und eine Probefärbung an der Luft normal vergrünen. Rein gelbe Flotte ist ein Zeichen von zu viel Alkali, bez. zu viel Hydrosulfit, während umgekehrt grüne Flotte zu wenig davon enthält. — Zum Färben von Kammzug, Kammgarn, Cops u. s. w. im mechanischen Färbeapparat wird dieser mit dem zu färbenden Material (etwa 100 k) beschickt. Nach Verlauf von 5 bis 10 Minuten fügt man nach und nach (am besten durch einen Tropftrichter) so viel

zu gleichen Theilen mit Wasser verdünnte Bisulfitlösung zu, bis die Küpenflotte schwach sauer ist, was man daran erkennt, dass durch 1 bis 2 Tropfen Phenolphtaleïnlösung in einem Becherglase voll Küpenflotte keine Rothfärbung mehr hervorgerufen wird und sich die saure Reaction auch durch schwaches Röthen von blauem Lakmuspapier bemerkbar macht. Durch die praktische Uebung erkennt man schon an dem allmählichen Hellerwerden der Küpenflotte, wie viel Bisulfit nöthig ist, um beinahe $^4/_5$ des in der Küpe enthaltenen Indigos auf die Wolle zu treiben. Die ganze Färbeoperation dauert 20 bis 30 Minuten. Hierauf wird die Farbe möglichst rasch zum Vergrünen gebracht, am besten durch Behandlung mit kaltem Wasser. Nach jeder Operation muss die Küpe, bevor man weiter arbeiten kann, durch Zufügen von Ammoniak wieder neutral bis schwach alkalisch gemacht werden. Um dieses zu erkennen, bedient man sich wieder der Phenolphtaleïnlösung, welche jetzt eine schwache, bald jedoch wieder verschwindende Rosafärbung hervorrufen muss. Von der Leimlösung braucht man für die zweite Operation nur die Hälfte zuzusetzen.

Azophorschwarz DP lässt sich mit den bekannten Reservirmitteln: Sulfiten, Zinnoxydulverbindungen und Tannin reserviren. Die Bereitung der Druckfarben geschieht wie folgt:

Naphtolgrundirung:

25 g β-Naphtol R,
50 cc Natronlauge 22° Bé.,
25 g Paraseife PN.
1 l.

Schwarzdruckfarbe:

100 g Azophorschwarz DP,
400 cc Wasser, nach erfolgter Lösung verdicken mit
440 g Mehltraganthverdickung und vor dem Gebrauch zugeben:
60 „ kryst. essigs. Natron.
1 k.

Mehltraganthverdickung:

2100 g Weizenstärke,
4500 cc Wasser,
3000 g Traganth 60 : 1000,
450 cc Essigsäure 8° Bé.
kochen.

Azophorrosa A eignet sich besonders für Druckzwecke, aber auch für die Färberei; die mit β-Naphtol erhältlichen Rosatöne lassen sich leicht reserviren, und zwar werden für Buntreserven Zinnsalz, für Weissreserven Kaliumsulfit empfohlen. Ein Zusatz von weinsaurem Ammonium zur Sulfitreserve wirkt günstig auf die Reinheit des Weiss, wenn die Reserve mit der Rosafarbe überdruckt wird. Helle Rosadruckfarben, welche auf die gewöhnliche starke Naphtolgrundirung gedruckt werden sollen, verlangen zur Erzielung genügender Egalität einen entsprechenden Zusatz von Essigsäure. Die Behandlung der gefärbten

und bedruckten Waare ist die bei der Erzeugung der unlöslichen Azofarbstoffe auf der Faser übliche. Z. B.:

Grundirung 1: β-Naphtol = 50 g, Natronlauge von 22° Bé. = 150 cc, Paraseife PN = 100 g; auf 10 *l* verdünnt.

Grundirung 2: β-Naphtol = 250 g, Natronlauge von 22° Bé. = 500 cc, Paraseife PN = 250 g; auf 10 *l* verdünnt.

Weissreserve 1: Britishgum-Pulver = 250 g, Wasser = 350 cc, Kaliumsulfit von 45° Bé. = 400 g; zusammen 1 k.

Weissreserve 2: Britishgum-Pulver = 200 g, Kaliumsulfit von 45° Bé. = 600 g, citronensaures Ammonium von 27° Bé. = 200 g; zusammen 1 k.

Druckfarbe 1: 900 g Azophorrosa PN werden in 3500 cc kaltem Wasser gelöst, ½ Stunde stehen gelassen, filtrirt, und das Filtrat wird langsam mit 400 cc Natronlauge von 200° Bé., welche mit 1000 cc Wasser verdünnt worden ist, abgestumpft. Diese 5 *l* Lösung werden in 5 *l* Traganth, 60:1000, eingerührt; zusammen 10 *l*.

Druckfarbe 2: 200 g Azophorrosa A werden in 4 *l* kaltem Wasser gelöst, ½ Stunde stehen gelassen, filtrirt, und das Filtrat wird versetzt mit 300 cc Essigsäure von 8° Bé. Man verdünnt auf 5 *l*, verdickt mit 5 *l* Traganth, 60:1000, und setzt vor dem Gebrauch 150 g Natriumacetat (krystallisirt) hinzu; zusammen 10 *l*.

Färbebad: 200 g Azophorrosa A werden mit etwa 8 *l* kaltem Wasser gelöst, filtrirt, das Filtrat wird mit 1 *l* Traganth, 60:1000, verdickt, vor dem Gebrauch mit 100 g Natriumacetat (krystallisirt) versetzt und mit Wasser auf 10 *l* eingestellt.

Farbwerk Mühlheim vorm. Leonhardt & Cp. Der Schwefelfarbstoff Pyrolschwarz B conc. soll sich durch vorzügliche Licht-, Alkali-, Säure- und Waschechtheit, ausserdem durch eine von ähnlichen Producten unübertroffene Farbstärke auszeichnen; man soll mit 5 bis 6 Proc. (bei mercerisirtem Garn nur 4 Proc.) tiefschwarze Färbungen erhalten. Man löst Pyrolschwarz B kochend unter Zusatz von mindestens der 1½fachen Menge Schwefelnatrium der Farbstoffmenge. Um möglichst tiefschwarze Färbungen zu erzielen, ist es rathsam, nicht mehr als die 12- bis 15fache Flottenmenge vom Gewicht der Baumwolle zur Anwendung zu bringen. Wesentlich ist, dass das gefärbte Material nach dem Färben möglichst rasch gespült wird. Da die Farbbäder nicht vollständig erschöpft werden, so ist es zweckmässig, auf stehenden Bädern weiter zu färben, wodurch sich der Farbstoffverbrauch bekanntlich verringert. Die Färbegefässe bestehen am besten aus Holz oder Eisen; die Dampfleitung muss aus Eisen sein. Wenn möglich ist indirecter Dampf anzuwenden, da directer Dampf durch das entstehende Condensationswasser die Flotte zu stark verdünnt. Kupfer- und Messingbestandtheile sind möglichst zu vermeiden, da diese durch Schwefelnatrium angegriffen werden. — Das Ansatzbad z. B. für ungebleichtes Baumwollstrickgarn besteht aus 9,8 Proc. Pyrolschwarz B conc., 15 Proc. Schwefelnatrium, 10 Proc. Soda (calc.), 60 Proc. Kochsalz und der 15fachen Flottenmenge vom Gewicht der Baumwolle. Man lässt das Färbebad mit der Sodamenge einige Minuten aufkochen, befreit es event. von dem gebildeten Kalkschlamm, fügt hierauf das in kochendem Wasser und Schwefelnatrium (s. oben) gelöste Pyrolschwarz durch ein Sieb zu,

kocht das Färbebad auf, setzt 60 Proc. Kochsalz zu, stellt den Dampf ab und färbt eine Stunde nahe bei Kochtemperatur, indem man beim Färben auf geraden Farbstöcken mit dem abgekochten und abgequetschten Garn eingeht, fünf- bis sechsmal umzieht, unter die Flotte steckt und alle 10 Minuten wendet. Dieses wird vereinfacht, wenn man auf gebogenem Eisenrohr (‾|____|‾) arbeitet, so dass das Garn stets von der Flotte bedeckt ist; es genügt dann, das Garn in Abständen von 10 bis 15 Minuten zu wenden. Hierauf werden die Garne stockweise abgequetscht, nachdem sie noch vorher im Färbebade einige Male gut umgezogen wurden, und möglichst rasch gespült, wobei das erste Spülbad als Ergänzungsflotte beim Weiterfärben benutzt wird. — Die Färbungen gewinnen an Schönheit, wenn man dem vorletzten Spülbad 5 Proc. (vom Gewicht der Waare) Alaun oder irgend ein Thonerdesalz zusetzt. Ist das Wasser stark kalkhaltig, so empfiehlt es sich, ausserdem noch 2 bis 3 Proc. Essigsäure zuzusetzen. Um die schwarzen Färbungen noch weiter zu schönen, ist es vortheilhaft, nach dem Spülen mit 2 Proc. Marseiller Seife und 3 Proc. Türkischrothöl heiss zu seifen, oder mit 2 Proc. Stärke, 3 Proc. Cocosfett und 2 Proc. Türkischrothöl zu appretiren. — Die Färbungen sollen auch so gefärbt schon sehr gut licht- und waschecht sein, so dass eine Nachbehandlung nach dem Spülen mit Oxydationsmitteln und Metallsalzen nicht nöthig ist. Wenn an das Schwarz aussergewöhnlich hohe Echtheitsansprüche gestellt werden, so wird eine Nachbehandlung mit 2 Proc. Kaliumbichromat, 4 Proc. Alaun und 3 Proc. Essigsäure während $^1/_2$ Stunde bei 80 bis 90° empfohlen; nach dieser Behandlung wird gut gespült und geseift oder appretirt, wie oben angegeben. — Auf Stückwaare erzielt man ein tiefes Schwarz mit folgendem Ansatz auf der Continuekufe, Foulardmaschine oder dem Jigger: 10 bis 14 g Pyrolschwarz B, 15 bis 20 g Schwefelnatrium, 10 g Soda (calc.) und 15 bis 20 g Kochsalz im Liter Flotte. Diesen Ansatz lässt man aufkochen und die abgekochte Waare vier- bis sechsmal (bei der Continuekufe genügt bereits ein- bis zweimal) nahe der Kochtemperatur passiren; hierauf führt man die Stücke durch einen mit Spritzrohr versehenen Spülkasten und setzt dem vorletzten Spülbade 5 Proc. Alaun zu. Die Stücke müssen sehr gut gespült werden.

Schwarz auf Baumwolle gedruckt: 150 g Pyrolschwarz B conc. werden mit 180 cc Natronlauge von 40° Bé. und 120 cc Glycerin, sowie 150 cc Wasser kochend gelöst und durch Einrühren von 120 g Britishgum in Pulver verdickt, kalt gerührt und noch zugesetzt 20 g Tannin, gelöst in 20 cc Wasser, gesiebt, gedruckt, getrocknet und $^1/_2$ Stunde bei 0,1 Atm. Druck gedämpft. Hierauf wird in kaltem mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser (auf 1 *l* Wasser etwa 2 g Schwefelsäure von 66° Bé.) 10 Minuten abgesäuert, gespült und auf 95° heissem Bade mit 1 g Natriumbichromat, $^1/_2$ g Kupfervitriol und 3 cc Essigsäure für den Liter $^1/_2$ Stunde oxydirt, gespült und mit 3 g Seife sowie 1 g calc. Soda im Liter heiss geseift, gespült und getrocknet oder appretirt.

Die Druckfarbe schwärzt die Kupfer- und Messingwalzen nicht an und kann Tage lang aufbewahrt werden, ohne zu verderben. — Die fertigen Drucke sind licht-, wasch- und reibecht.

Domingochromschwarz FF und MOO färben auf Wolle in saurem Bade direct ein blumiges Schwarz, welches durch Nachchromiren an Tiefe und Echtheit gewinnt. Gefärbt werden die Farbstoffe nach dem Einbadverfahren kochend unter Zusatz von Essigsäure und Schwefelsäure oder Weinsteinpräparat (ein Zusatz von Glaubersalz befördert das egale Aufziehen und das Durchfärben); die Nachbehandlung mit Chromkali darf erst erfolgen, wenn die Flotte vollständig erschöpft ist. Ein Ueberschuss an Säure wie an Chromkali beeinträchtigt die lebhafte Uebersicht der Färbungen. Zum Nüanciren für Schwarz und andere dunkle Töne eignen sich Domingochromroth G und B, Walkgelb, Domingochromgelb, Domingochrombraun G, B, Domingogrün H, Domingoblau P. Domingochromschwarz eignet sich für Kamm-, Cheviot- und Strickgarn, ferner wegen seiner Walkechtheit für lose Wolle, welche bis in die Spitzen gleichmässig angefärbt wird, die Marke FF wird ferner empfohlen für Kammzug und Melange-Strickgarn, welches aus gefärbtem Kammzug in verschiedenen Mischungsverhältnissen mit weissem Material versponnen wurde. — Bei Wollhüten kocht man die vorher gut genetzten Hüte mit 10 Proc. Glaubersalz, 4 Proc. Essigsäure und dem Farbstoff $^3/_4$ Stunden an, stellt den Dampf etwas ab, setzt $^1/_2$ Proc. Schwefelsäure oder 2 bis 2,5 Proc. Weinsteinpräparat nach und kocht, bis das Bad vollständig erschöpft ist. Man behandelt alsdann mit 2 Proc. Chromkali $^1/_2$ Stunde kochend nach. Bei vorher carbonisirten und nicht gut entsäuerten Stumpen genügt anfangs ein blosses Ansieden mit Glaubersalz. Bei Haarhüten kann ein Zusatz von Glaubersalz unterbleiben und gleich mit 2,5 Proc. Essigsäure angekocht werden. Die übrigen 2,5 Proc. Essigsäure werden nach $^1/_2$stündigem Kochen zugesetzt; zum Schluss wird zum vollständigen Erschöpfen des Bades $1^1/_2$ Proc. Schwefelsäure nachgesetzt und nach Erschöpfung des Bades nachchromirt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Cp. Katigen-Indigo R extra liefert auf Baumwolle, Leinen und Halbleinen ein stark rothstichiges, klares Blau, welches für viele Zwecke mit Katigenschwarz bez. Katigen-Blauschwarz abgedunkelt werden kann; da sich die Färbung schon bei kurzem Verhängen an der Luft vollständig entwickelt, ist eine Nachbehandlung mit Metallsalzen in den meisten Fällen nicht erforderlich, weil auch die Echtheitseigenschaften hierdurch nur eine unwesentliche Steigerung erfahren. Die gute Löslichkeit und das gute Egalisirungsvermögen sind für die Strangfärberei auf der Barke werthvoll; thatsächlich erzielt man bei zweckentsprechendem Arbeiten Blautöne von so hervorragender Gleichmässigkeit, dass die Garne zur Herstellung von Unistückwaare verwendet werden können. — Ebenfalls vorzügliche Resultate gibt die neue Marke in der Stückfärberei auf dem Jigger, so dass jetzt die Herstellung dunkler, lebhafter Indigotöne in einwandsfreier Weise keinerlei Schwierigkeiten mehr bietet. Katigen-Indigo R extra

lässt sich gut auf Baumwollstück und -Garn unter Zusatz von Schwefelnatrium bei Verwendung vernickelter Walzen drucken.

Von den mitgetheilten Färbevorschriften mögen folgende angegeben werden:

Nr. 1.
5 Proc. Katigen-Indigo R extra (3 Proc.)
5 „ Schwefelnatrium,
4 „ Soda,
10 „ Glaubersalz.

Nr. 2.
8 Proc. Katigen-Indigo R extra (4,8 Proc.)
8 „ Schwefelnatrium,
6 „ Soda,
15 „ Glaubersalz.

Nr. 3.
11,5 Proc. Katigen-Indigo R extra (6,9 Proc.)
11,5 „ Schwefelnatrium,
8 „ Soda,
25 „ Glaubersalz.

Nr. 4.
15 Proc. Katigen-Indigo R extra (9 Proc.)
15 „ Schwefelnatrium,
8 „ Soda,
30 „ Glaubersalz.

Der Farbstoff wird mit der angegebenen Schwefelnatriummenge kochend gelöst, dem mit Soda versetzten Färbebade zugegeben, das Bad gut durchgerührt und zuletzt die betreffende Menge Glaubersalz hinzugefügt. Die Färbetemperatur soll 60° nicht überschreiten. Die Färbungen werden auf geraden Stöcken über der Flotte während $^3/_4$ Stunden hergestellt. Nach dem Färben wird durch Abquetschen und Egalisiren am Pfahl vom Flottenüberschuss befreit, 1 bis $1^1/_2$ Stunden verhängt, gründlich gespült, dann schwach geseift und getrocknet. (Durch Seifen werden die Töne lebhafter.) Eine weitere Nachbehandlung wird nicht vorgenommen.

Katigen-Indigo B extra. Färbevorschriften:

Nr. 1.
2,5 Proc. Katigen-Indigo B extra (1,5 Proc.)
5 „ Schwefelnatrium,
2 „ Soda
1,5 Proc. Chromkali,
2 „ Kupfervitriol,
3 „ Essigsäure.

Nr. 2.
5 Proc. Katigen-Indigo B extra (3 Proc.)
10 „ Schwefelnatrium,
4 „ Soda
2 Proc. Chromkali,
3 „ Kupfervitriol,
4 „ Essigsäure.

Nr. 3.
8 Proc. Katigen-Indigo B extra (4,8 Proc.)
16 „ Schwefelnatrium,
6 „ Soda
3 Proc. Chromkali,
4 „ Kupfervitriol,
5 „ Essigsäure.

Nr. 4.
11 Proc. Katigen-Indigo B extra (6,6 Proc.)
22 „ Schwefelnatrium,
8 „ Soda
3 Proc. Chromkali,
4 „ Kupfervitriol,
5 „ Essigsäure.

Der Farbstoff wird mit der angegebenen Menge Schwefelnatrium gelöst und dem mit Soda aufgekochten Färbebade zugegeben. Darauf wird noch kurze Zeit aufgekocht und bei abgedrehtem Dampf etwa $^3/_4$ Stunde unter der Flotte (auf gebogenen Gasröhren) gefärbt. Nach dem Färben wird der Flottenüberschuss durch Abquetschen entfernt, und das Garn 3mal gründlich gespült. Bei Nr. 2, 3 und 4 wird das 1. Spülbad auf etwa 30° erwärmt und mit etwas Schwefelnatrium versetzt.

Katigen-Indigo gemischt. Färbevorschrift:

Nr. 1.

1,2	Proc.	Katigen-Indigo B extra (0,72 Proc.)
0,3	„	Katigenchromblau 5G (0,18 Proc.)
3	„	Schwefelnatrium,
1,5	„	Soda,
2	„	Glaubersalz
1,5	Proc.	Chromkali,
1,5	„	Kupfervitriol,
3	„	Essigsäure.

Nr. 2.

2,25	Proc.	Katigen-Indigo B extra (1,35 Proc.)
0,45	„	Katigenchromblau 5 G (0,27 Proc.)
7,5	„	Schwefelnatrium,
2,5	„	Soda,
5	„	Glaubersalz
2	Proc.	Chromkali,
3	„	Kupfervitriol,
5	„	Essigsäure.

Nr. 3.

4,75	Proc.	Katigen-Indigo B extra (2,75 Proc.)
0,1	„	Katigenchromblau 5 G (0,06 Proc.)
1	„	Katigenblauschwarz 4B (0,6 Proc.)
5	„	Schwefelnatrium,
3	„	Soda,
10	„	Glaubersalz
2	Proc.	Chromkali,
3	„	Kupfervitriol,
5	„	Essigsäure.

Nr. 4.

6,5	Proc.	Katigen-Indigo R extra (3,9 Proc.)
1,5	„	Katigenschwarz SW (0,9 Proc.),
6,5	„	Schwefelnatrium,
2	„	Soda,
10	„	Glaubersalz
		Verhängt.

Nr. 5.

8	Proc.	Katigen-Indigo R extra (4,8 Proc.),
2	„	Katigenschwarz SW (1,2 Proc.),
10	„	Schwefelnatrium,
4	„	Soda,
12	„	Glaubersalz
		Verhängt.

Nr. 6.

8	Proc.	Katigen-Indigo B extra (4,8 Proc.),
8	„	Katigenblauschwarz R (5 Proc.),
24	„	Schwefelnatrium,
6	„	Soda,
2	„	Türkischrothöl,
40	„	Glaubersalz
2	Proc.	Chromkali,
3	„	Kupfervitriol,
4	„	Essigsäure.

Der Farbstoff wird mit der angegebenen Schwefelnatriummenge kochend gelöst, dem mit Soda (calc.) versetzten Färbebade zugegeben, das Bad gut durchgerührt und zuletzt die betreffende Menge Glaubersalz (kryst.) hinzugefügt. Darauf wird bei Nr. 1 bis 3 und 6 noch kurze Zeit aufgekocht und bei abgedrehtem Dampf etwa $^3/_4$ Stunden (bei Nr. 6 1 Stunde) unter der Flotte (auf gebogenen Gasröhren) gefärbt. Nach dem Färben wird der Flottenüberschuss durch Abquetschen entfernt und das Garn 3mal gründlich gespült. Bei Nr. 3 und 6 ausserdem das 1. Spülbad auf etwa 30° erwärmt und mit etwas Schwefelnatrium versetzt. Zum Schluss wird auf frischem Bade, während $^1/_2$ Stunde, bei 90° nachbehandelt und gespült. Durch kurzes Seifen wird bei Nr. 1 bis 3 die Lebhaftigkeit der Nüance erhöht. Färbung Nr. 4 und 5 wird auf geraden Stöcken über der Flotte während $^3/_4$ Stunden hergestellt. Die Färbetemperatur soll 60° nicht überschreiten. Nach dem Färben wird durch Abquetschen und Egalisiren am Pfahl vom Flottenüberschuss befreit, 1 bis $1^1/_2$ Stunden verhängt, gründlich gespült, dann schwach geseift und getrocknet. (Durch Seifen werden die Töne lebhafter.) Eine weitere Nachbehandlung wird nicht vorgenommen. — Nr. 6 wird nach dem Chromiren und Spülen mit 0,5 Proc. Methylviolett B, 0,5 Proc. Indon-

blau RR und 2 Proc. Essigsäure übersetzt. Das Flottenverhältniss für sämmtliche Bäder beträgt 1:20. Obige Angaben verstehen sich für das erste Bad. Für die stehenden Bäder gelten die eingeklammerten Zahlen.

Katigen-Indigo RL extra ist in erster Linie für die Copsfärberei (Aufsteckapparate) bestimmt. Hierzu eignet es sich vor allem wegen seiner guten Löslichkeit, die derjenigen der älteren Marken erheblich überlegen ist. In Nüance und Echtheitseigenschaften kommen die Färbungen von RL extra denen von R extra sehr nahe. Die directe Färbung kann entweder mit Metallsalzen nachbehandelt oder durch Dämpfen entwickelt werden; in beiden Fällen erzielt man lebhaftere Nüancen, und zwar gibt die letztere Methode in dieser Hinsicht die besten Resultate. — Neben Copsfärberei eignet er sich auch noch für das Färben von Baumwoll- und Leinengarn, wie auch für die Stückfärberei von Baumwolle, Leinen und Halbleinen auf dem Jigger. — Katigen-Indigo RL extra kann zum directen Druck auf Baumwolle unter Zusatz von Schwefelnatrium bei Anwendung vernickelter Kupferwalzen Verwendung finden. Die Baumwollfärbungen sind mit Oxydationsmitteln ätzbar. — Baumwollgarn wurde z. B. gefärbt unter Zusatz von:

10 Proc. Schwefelnatrium,
20 „ Glaubersalz kryst. (10 Proc. calc.) und
8 „ Soda calc.

nachbehandelt mit

3 Proc. Chromkali,
3 „ Kupfervitriol,
5 „ Essigsäure.

Katigenschwarzbraun N extra conc. besitzt ungefähr die dreifache Stärke der einfachen Marke. In seinen Färbe- und Echtheitseigenschaften unterscheidet es sich von letzterer nicht. Die Pulverform bietet gegenüber der älteren Waare in Stücken den Vorzug grösserer Gleichmässigkeit und vereinfacht als solche das Auflösen des Farbstoffs nicht unwesentlich. Andererseits bedarf die Extra-Marke wegen ihrer höheren Concentration beim Lösen grösserer Schwefelnatriummengen als Katigenschwarzbraun N, und zwar löst man am besten unter Zusatz der doppelten Menge Schwefelnatrium.

Beispiele für Ansatzbäder:

	I	II
Katigenschwarzbraun N extra conc.	3 Proc.	8 Proc.
Schwefelnatrium	6 „	16 „
Glaubersalz kryst.	40 „	80 „
oder Kochsalz	18 „	36 „
Soda	5 „	8 „

Directer Druck mit Schwefelfarbstoffen. Nach Angabe derselben Elberf. Farbenfabr. werden die Schwefelfarbstoffe mit vernickelten Kupfersalzen auf das Baumwollgewebe aufgedruckt. Es wurde festgestellt, dass Nickel vollständig widerstandsfähig gegen Schwefelalkalien (Schwefelnatrium) ist. Wird die Vernickelung auf gut

gereinigten Walzen sorgfältig ausgeführt, so lassen sich ohne Schwierigkeiten grosse Quantitäten Waare drucken, ohne dass ein Nachgräviren u. s. w. derselben nöthig wird. Zur Erläuterung des Verfahrens diene folgende allgemeine Druckvorschrift:

5 bis 12	Proc.	Katigenfarbstoff,
6 „ 9	„	Schwefelnatrium, krystallisirt,
3	„	Soda, calcinirt, und
34 „ 16	„	Wasser werden bis zum Kochen erhitzt, dann werden
55 „ 60	„	neutrale Stärke-Traganth-Verdickung eingerührt
100.		

Nach dem Drucken dämpft man eine Stunde ohne Druck, spült, malzt, behandelt, wenn nöthig, nach einer der üblichen Methoden, z. B. mit Kaliumbichromat, Kupfervitriol und Essigsäure, oder Chromalaun, Kupfervitriol und Essigsäure etwa 10 Minuten kochend nach, spült gut und seift 5 bis 10 Minuten bei 60°. Z. B.

12	Proc.	Katigenschwarz 2 B wurden mit
9	„	Schwefelnatrium, krystallisirt,
3	„	Soda, calcinirt, und
		Wasser durch kurzes Aufkochen gelöst; zum Schluss wurden
60	„	Traganthschleim, 65 : 1000, hinzugesetzt
100.		

Nach dem Aufdruck wurde 1 Stunde gedämpft, dann gespült und $^1/_4$ Stunde kochend nachbehandelt mit

1 g Kaliumbichromat,
1,5 „ Kupfervitriol und
20 cc Essigsäure von 6° Bé. (30 Proc.)

im Liter Flotte; schliesslich wurde nochmals gut gespült, bei 60° 10 Minuten geseift und getrocknet. — Die Drucke haben die gleichen Echtheitseigenschaften wie die entsprechenden Färbungen. Die Katigenschwarzmarken insbesondere lassen sich wegen ihrer ausgezeichneten Ueberfärbeechtheit zur Imitation des Anilinschwarz-Ueberfärbeartikels verwenden.

Der Reservagedruck für Schwefelfarbstoffe derselben Farbenfabr. beruht auf dem Bedrucken der Baumwollgewebe mit einer Paste, welche solche Metallsalze enthält, die mit Schwefelnatrium unlösliche Hydroxyde bilden, und nachfolgendem Ausfärben der Gewebe mit Schwefelfarbstoffen. Der unlösliche Niederschlag des angewandten Metalles bleibt während der Färbeoperation auf der Faser und schützt so die Baumwolle an den bedruckten Stellen vor dem Anfärben. Beim Waschen nach dem Färben werden die unlöslichen Niederschläge entfernt und man erhält rein weisse Reserven. Namentlich die Aluminium- und Chromsalze eignen sich für diese Zwecke; man kann beliebige Salze der genannten Metalle anwenden, z. B. die Sulfate, Nitrate, Acetate u. s. w. — Man druckt z. B. auf Baumwolle eine Paste von 22 g Aluminiumsulfat, 24 g China-clay, 25 g Wasser und 40 g Gummilösung. Nach dem Druck wird das Gewebe getrocknet, in einem kalten oder lauwarmen

Bade wie üblich mit irgend einem Schwefelfarbstoff gefärbt, gründlich gewaschen, geseift und schliesslich getrocknet.

Sulfon-Cyaninschwarz B und 2B zeigen in dunklen Ausfärbungen lebhafte Blauschwarz-Nüancen. Sie bilden in erster Linie eine Ergänzung der Sulfon-Cyanine, werden nach Art dieser Farbstoffe gefärbt und eignen sich vorzüglich zum Abdunkeln derselben. Von den Echtheitseigenschaften ist vor allem die hervorragende Lichtechtheit zu nennen. Die Sulfon-Cyaninschwarz gehören, auch in hellen Tönen, zu den lichtechtesten Schwarz des Handels. Sehr gut ist auch die Wasch- bez. Walkechtheit, die Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien, Säuren und Carbonisation; beim Decatiren ist ebenso wie bei Sulfon-Cyanin zu starke Dampfspannung zu vermeiden. Sulfon-Cyaninschwarz B und 2B sind allein oder in Combination mit Sulfon-Cyanin für die Wollstückfärberei von Bedeutung, namentlich da, wo es sich um Herstellung besserer Waare handelt. Ausserdem aber befähigt ihre vorzügliche Waschechtheit sie in hervorragendem Maasse zum Färben von Strickgarn u. s. w. Die Färbungen der Sulfon-Cyaninschwarz sind weder mit Zinnsalz noch Zinkstaub weiss ätzbar.

Alkaliechtgrün B und G werden am besten unter Zusatz von Glaubersalz nnd Schwefelsäure gefärbt. Die Marke B liefert etwas blauere, G gelbgrüne Färbungen von grosser Klarheit, deren werthvollste Eigenschaft eine vorzügliche Widerstandsfähigkeit gegen Alkali bildet. Die Farbstoffe egalisiren gut und färben gut durch. Sie zeigen ferner eine bemerkenswerthe Chrombeständigkeit, die sowohl das Färben auf Chrombeize als auch die Nachbehandlung mit Chromkali gestattet. Die Farbstoffe dienen für das Färben weisser Wolle, auch für die Kunstwollfärberei, so lange nicht zu hohe Anforderungen an Walkechtheit gestellt werden. Insbesondere dürften sie sich in Combination mit Victoria-Violett 4BS zur Herstellung lebhafter Marineblau von guter Reibechtheit eignen. Baumwollleisten werden im sauren Bade nicht angefärbt. Die Farbstoffe eignen sich für Wollgewebe- und Vigoureuxdruck, sowie zum Druck auf Seide und Wollseide. Die Färbungen auf Wolle sind mit Zinkstaub weiss, mit Zinnsalz nicht ätzbar, daher eignet sich der Farbstoff mit Zinnsalz zusammen zum Buntätzen anders gefärbter Wolle.

Alizarin-Irisol R wird nach Art der Alizarin-Saphirole im Glaubersalz-Schwefelsäurebade gefärbt. Seine Färbungen vereinigen die Nüance eines klaren, blaustichigen Violett, wie sie bisher nur unter den Säureviolett-Marken zu finden war, mit den Echtheitseigenschaften der Alizarinfarbstoffe; so ist vor allem die Lichtechtheit des neuen Farbstoffs eine hervorragende und allen im Handel befindlichen sauren Violetts ähnlicher Nüance ganz bedeutend überlegen. Auch hinsichtlich des Egalisirungsvermögens wird Alizarin-Irisol R von den meisten sauren Violetts nicht erreicht, es egalisirt etwa ebenso gut wie Alizarin-Saphirol SE; zur Erzielung ganz gleichmässiger Färbungen ist immerhin eine längere Kochdauer erforderlich. Die Tragechtheit (Schweissechtheit u. s. w.) ist die gleiche wie die von Alizarin-Saphirol SE, ebenso die

Waschechtheit. Bemerkenswerth ist die Eigenschaft des Farbstoffs, mit Chromsalzen nach Blaugrün umzuschlagen. Alizarin-Irisol R eignet sich im besonderen zur Herstellung sehr echter Heliotrop- und Violettnüancen auf Wollgarn und -Stück, ferner in Combination mit den bekannten Egalisirungsfarbstoffen wie Azo-Fuchsin, Echtgelb extra, Echtlichtgelb u. s. w. zur Herstellung sehr echter, rothstichiger Modetöne, Bordeaux u. s. w. Vor allem sei hier seine gute Verwendbarkeit für die Echtfärberei von Teppichgarnen, Vorhang-, Draperie-, Möbelstoffen u. s. w. betont. — Die Pastenform des Farbstoffes ist für Druckzwecke am besten geeignet. Der Farbstoff eignet sich zum Druck von Wollgeweben, Wollgarn (lichtechten Teppichgarnen) und für Vigoureuxdruck. Sauer gibt er ein Violett, mit Fluorchrom, essigs. Chrom, oder Chromkali und Vegetalin ein Grünblau. Die Färbungen auf Wolle werden durch Zinkstaub gelb, durch Zinnsalz nicht geätzt. Daher eignet sich Alizarin-Irisol R mit Zinnsalz zum Buntätzen anders gefärbter Wolle. Es ist ferner für den Seidendruck, weniger jedoch für den Baumwolldruck zu empfehlen; zwar ist im letzteren Falle der Chromlack, der eine matte blaugrüne, dem Alizarin-Saphirol-Chromlack ähnliche Nüance zeigt, etwas seifenecht, der blaue Thonerdelack jedoch widersteht der Wäsche nicht.

Brillant-Rhodulin-Violett R eignet sich zum Färben tannirter Baumwolle. Seine Färbungen sind durch hervorragende Klarheit ausgezeichnet, wie sie bisher unter den basischen Violett überhaupt nicht vertreten ist. Die Echtheitseigenschaften ragen nicht über den Durchschnitt derartiger Producte hervor. Das Hauptanwendungsgebiet für Brillant-Rhodulin-Violett R ist die Druckerei. Die Drucke sind in der Klarheit denen von Rhodulinviolett überlegen. Der Farbstoff wird im directen Druck am besten auf geöltem oder ungeöltem Baumwollstoff unter Zusatz von Tannin fixirt. Er eignet sich vorzüglich zum Färben von tannirtem und mit Natronlauge geätztem Baumwollfarbstoff. Die Färbungen auf Baumwolle sind mit Oxydationsmitteln gut, mit Kaliumsulfit jedoch nicht ätzbar. Brillant-Rhodulin-Violett R eignet sich zum Färben von vorgedrucktem Anilinschwarz, ferner zum Bedrucken von Wolle, Halbwolle, Seide, Halbseide, Leinen, Halbleinen und Jute.

Säure-Chrombraun T eignet sich am besten für die Einbadfärbemethode. Sein Egalisirungsvermögen ist gut. In dunklen Ausfärbungen zeigt er die Nüance eines satten, schwach rothstichigen Braun. Die Färbungen sind durch gute Alkali-, Säure- und Schweissechtheit ausgezeichnet; ihre Decaturechtheit und Walkechtheit gegen Wolle ist gleichfalls gut; sehr gut ist die Lichtechtheit, welche mit der der Säure-Anthracenbraun auf etwa gleicher Stufe steht. Mit seinen guten Echtheitseigenschaften verbindet Säure-Chrombraun T den weiteren Vorzug eines niedrigen Preises; es gestattet also die Herstellung billiger und dabei sehr echter Brauntöne und kann zum Färben loser Wolle, wie auch für Garn und Stückwaare Verwendung finden.

Der Wollfarbstoff Diamantschwarz PV ist sehr leicht löslich und wird am besten nach der Einbad-Färbemethode gefärbt, bedarf jedoch zu seiner Fixirung etwas grösserer Schwefelsäure- und Chromkali-Mengen als die älteren Diamantschwarz. Der Farbstoff egalisirt sehr leicht und färbt selbst ganz schwere Waare vollständig durch. Mit seinen guten Färbeeigenschaften verbindet der Farbstoff vorzügliche Echtheitseigenschaften: hervorragende Lichtechtheit, beste Walkechtheit gegen Wolle, Seide, Baumwolle und mercerisirte Baumwolle, sehr gute Reib-, Decatur-, Ueberfärbe- und Carbonisationsechtheit und, was den Farbstoff besonders werthvoll erscheinen lässt, Pottingechtheit (Echtheit gegen „Brühen" in heissem Wasser). Diamantschwarz PV vereinigt bei richtiger Fixirung alle Echtheitseigenschaften in sich und kann somit als das echteste Schwarz angesprochen werden. In erster Linie ist es für die Kammzugfärberei zu empfehlen; seine gute Löslichkeit befähigt es besonders auch für das Färben auf Apparaten. Für lose Wolle bietet es ferner den Vortheil, selbst Mischungen verschiedener Wollen gleichmässig, ungenügend gewaschene und Gerberwolle nicht spitzig zu färben. Des weiteren eignet sich Diamantschwarz PV für das Färben von Garn und Stück, wegen seines guten Durchfärbevermögens namentlich für scharf gezwirnte Kammgarne und schwerste Walkwaare. Beim Färben von Stückwaare mit weissen Baumwoll-Effecten werden letztere stärker angefärbt als bei den älteren Diamantschwarz. — Färbevorschrift: Man setzt dem Färbebade 3 Proc. Essigsäure zu, geht bei 60° ein, treibt langsam zum Kochen und kocht $^1/_2$ Stunde. Darauf wird das Bad durch Zusatz von 3 Proc. Schwefelsäure möglichst erschöpft, auf 70° abgekühlt und mit 2,5 Proc. Chromkali kochend nachbehandelt; beim Färben auf Kupfer empfiehlt sich ein Zusatz von Rhodanammon.

Säureschwarz LD zeigt in seinen Färbungen grösseren Blaustich als die ältere Marke. Es wird die letztere im scharf sauren Bade gefärbt und besitzt ein für Schwarz vorzügliches Egalisirungs- und Durchfärbevermögen. Von den Echtheitseigenschaften ist die sehr gute Lichtechtheit besonders hervorzuheben, welche über dem Durchschnitt der sauren schwarzen Wollfarbstoffe steht. Beim Färben von Stückwaare mit weissen Baumwolleffecten werden diese nicht angefärbt. Der Farbstoff eignet sich in erster Linie für die Stückfärberei, namentlich für das Färben sehr schwerer Stückwaare, ferner für die Hutfärberei, sowie für Strickgarne. In der Druckerei kann er für directen Wollgewebedruck (sauer) Verwendung finden; seine Färbungen auf Wolle sind mit Zinnsalz crêmefarbig, mit Zinkstaub schwach grünlich ätzbar. Gefärbt wird z. B. unter Zusatz von 10 Proc. Glaubersalz calc. (20 Proc. kryst.), 3 Proc. Schwefelsäure. Bei 60° eingehen, zum Kochen treiben, 1 Stunde kochen. Zwecks besseren Ausziehens des Bades setzt man noch 2 Proc. Schwefelsäure nach. Bei dem mit baumwollenen Effecten versehenen Muster wird der Schwefelsäurezusatz auf 7 Proc. erhöht.

Säureschwarz 4BL löst sich sehr leicht; es wird am besten nach der nachstehenden Vorschrift gefärbt, egalisirt vorzüglich und

färbt auch schwere Waare sehr gut durch. Seine Färbungen zeigen die Nüance eines satten, blumigen Blauschwarz. Ihre wesentlichste Eigenschaft ist eine ausgezeichnete Lichtechtheit; diese in Verbindung mit dem sehr guten Durchfärbevermögen macht den Farbstoff sehr werthvoll für die Hutfärberei. Beim Färben von Säureschwarz 4 BL auf Wollgeweben in weissen Baumwolleffecten bleiben die letzteren rein weiss; daher eignet sich der Farbstoff sehr gut für stückfarbige Waare mit breiten weissen Baumwollleisten. Der Farbstoff eignet sich auch für directen Wollgewebedruck (sauer); seine Färbungen auf Wolle sind mit Zinnsalz crêmefarbig, mit Zinkstaub schwach grünlich ätzbar. Z. B. wird gefärbt unter Zusatz von 10 Proc. Glaubersalz, 3 Proc. Schwefelsäure. Bei 60° eingehen, zum Kochen treiben, 1 Stunde kochen. Zwecks besseren Ausziehens des Bades setzt man noch 2 Proc. Schwefelsäure nach. Bei dem mit baumwollenen Effecten versehenen Muster wird der Schwefelsäurezusatz auf 7 Proc. erhöht.

Sonstige Verfahren. Theorie des Färbeprocesses[1]. Nach R. Gnehm und E. Kaufler (Z. angew. 1902, 345) lässt sich behaupten, dass, entsprechend den Annahmen von Weber, die directziehenden Baumwollfarbstoffe, falls sie als Metallsalze in Lösung vorhanden sind, auch als solche an die Faser gehen; falls sie in Form der freien Säuren angewendet werden, erfolgt ebenfalls Färbung; Anilin- und Benzidinsalze bewirken, im Gegensatz zu den Salzen der Metalle, Färbung mit freier Säure. — Lanuginsäure enthält einen beträchtlichen Antheil an colloider Substanz und durch diese ist die Eigenschaft, Farbstoffe zu fällen, als eine Reaction aller Eiweisskörper, ausreichend erklärt.

Theorie des Färbevorganges. G. v. Georgievics (Chemzg. 1902, 129 u. 371) bespricht die neueren Veröffentlichungen und wendet sich besonders gegen Zacharias (J. 1901, 584). — Dieser antwortet (das. 289). — R. Wegscheider (das. S. 372 u. 729) gegen Zacharias, dieser antwortet (das. S. 1201).

Beizenfärbungen bespricht G. v. Georgievics (Z. Farben. 1902, 623).

Beizfärberei. Nach C. Liebermann (Ber. deutsch. 1902, 1490) gibt es 1. Farbstoffe, welche die gewöhnlichen Beizen leicht, schnell (in wenigen Minuten) und tief anfärben. Zu deren typischen Beispielen gehören das Alizarin, die Purpurine, das Rhamnetin, Brasileïn, Hämateïn, die Dioxyfluoresceïne u. a. (Klasse I). — 2. Solche Farbstoffe, welche die gewöhnlichen Beizen nicht oder nur äusserst schwach anfärben, dagegen auf einer Anzahl der Scheurer'schen Beizen noch mehr oder minder stark zur Geltung kommen. Dahin gehören Chrysazin, Anthrarufin, Benzbioxyanthrachinon, Anthrachryson, Chrysophansäure u. a. der bisher als nicht beizenziehend bezeichneten Farbstoffe (Klasse II). —

1) Vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, 15. Aufl., Bd. 2, S. 179 (Leipzig, O. Wigand).

Die Farbstoffe der Klasse I besitzen das Maximalfärbevermögen, sie färben ausnahmslos auch den grössten Theil der Scheurer'schen Beizen sehr kräftig an. Der Unterschied der Farbstoffe der Klasse I von denen der Klasse II ist so schlagend, dass eine Verwechselung im Allgemeinen nicht möglich ist. Die Farbstoffe der Klasse I wird auch der Färber als solche anerkennen, die der Klasse II unbedingt zurückweisen. Die Orthohydroxyl- (u. s. w.) -Verbindungen sind sehr kräftige und gegen alle Beizen äusserst wirksame Beizfarbstoffe. Sie gehören der obigen Klasse I an, und können als die eigentlichen Beizfarbstoffe gelten. Andere Hydroxyl- (u. dgl.) -Stellungen geben nur sehr schwache oder auf einzelne begünstigte Beizen etwas stärker ziehende Farbstoffe. Sie gehören der Klasse II an. Die färbende Wirkung kann in beiden Fällen durch die Stellung der Hydroxyle zur Chinongruppe verstärkt oder geschwächt werden. Durch Einführung von Nitrogruppen scheint auch bisweilen eine verstärkende Wirkung ausgeübt werden zu können.

Theorie des Färbens, Nach E. Knecht (Ber. deutsch. 1902, 1022) geht beim Färben der Wolle und Seide der Farbstoff mit einem Bestandtheile der Faser eine chemische Verbindung ein; die reine Lösungstheorie ist unhaltbar.

Process des Färbens. Nach A. Binz und G. Schröter (Ber. deutsch. 1902, 4225) kann man (wie Nietzki) die substantiven Seide- und Wollfarbstoffe als Chinonabkömmlinge auffassen, und zwar so, dass die normalen Phenol- und Aminformen in desmotropem Bindungswechsel mit den Chinonformen stehen. Nimmt man diese Structur als Postulat für einen echten, substantiven Seide- oder Wollfarbstoff an, so ist begreiflich, dass bei Verschiebung der Amido- oder Hydroxylgruppe in einem Farbstoffmolecül aus der Ortho- oder Para-Stellung in die Meta-Stellung zum Chromophor der specifische Farbstoffcharakter verloren gehen und eine Substanz entstehen muss, die nur noch ähnlich den Sulfo- und Carbonsäuren der Chromogene durch Salzbildung auf die Faser zieht. Dagegen wird der durch die reactionsfähige, desmotrope Chinonform veranlasste Process der sogenannten echten Färbung vielleicht als eine Kerncondensation zwischen Faser und Farbstoff aufzufassen sein, wozu dann als additiver Factor noch Salzbildung treten kann.

Theorie der Indigofärbung. Nach A. Binz und F. Rung (Z. angew. 1902, 616) nimmt durch Steigerung des Alkaligehaltes einer Küpe die Intensität der Ausfärbung ab, was beim Küpen der Wolle mehr zu Tage tritt als bei der Baumwollküpe. Diese qualitativ bereits bekannte Erscheinung wurde quantitativ verfolgt. Durch Zusatz von Kochsalz, Glaubersalz und Natriumthiosulfat findet keine Vertiefung der Nüance statt, wenn die Küpe nur so viel Natronlauge enthält, als zur Lösung des Indigweiss erforderlich ist. Dagegen werden bei sehr geringem Alkaliüberschuss die Ausfärbungen durch Zugeben von Salzen intensiver, und zwar bewirkt 1,8 Proc. Kochsalz in der Wollküpe eine Verdoppelung der von der Faser fixirten Menge. Hierbei wird das Salz selber nicht von der Faser adsorbirt. Auch bei weiterer Steigerung der

Alkaliconcentration, bis zu etwa 0,3 Proc. wird die Küpe durch Salzzusatz mehr erschöpft als ohne diesen. Die Menge des fixirten Farbstoffes wächst aber nicht in der entsprechenden Weise, so dass die Wirkung des Salzes auf die Intensität der Ausfärbung weit geringer ist als bei niedrigerem Alkaligehalt.

Verbesserung der Lichtechtheit der Baumwollfarbstoffe. Nach P. Krais (Z. Farben. 1902, 22) besteht kein Unterschied in der Lichtechtheit ein und desselben Farbstoffs, je nachdem er auf mercerisirte oder unmercerisirte Baumwolle gefärbt ist. Die häufig aufgestellte Behauptung, die Färbungen auf mercerisirter Waare seien lichtechter als gleich starke Färbungen auf gewöhnlicher Baumwolle, ist mithin unzutreffend. Keine von den versuchten Imprägnationen war von irgend welchem Einfluss auf die lichtunechten basischen Farbstoffe. Von günstigem Einfluss auf die Lichtbeständigkeit war für eine Reihe von directen Farbstoffen eine Imprägnation mit Natriumthiosulfat, Kupfervitriol, Nickelsulfat oder Kobaltsulfat. Während Kupfersulfat die Nüance etwas beeinflusste, ebenso Nickel- und Kobaltsulfat, war eine Mischung von molecularen Mengen von Nickel- und Kobaltsalz, die nahezu farblos ist, ohne schädlichen oder ändernden Einfluss selbst auf die zartesten Nüancen, ebenso das farblose Thiosulfat. — Wollfärbungen zeigten nach Imprägnation mit den eben angegebenen Verbindungen absolut keine Aenderung in der Lichtechtheit. — Die Farbstoffe, für die sich die Imprägnation hauptsächlich eignet, sind: alle Diaminblaus und Benzoblaus, ferner Benzo- und Diamingrün, Benzo- und Diaminviolett, Benzoazurine, Rosazurine, Directschwarz und Directorange. Von geringer Wirkung ist die Imprägnation bei den Benzo- und Deltapurpurinen; es wurde kein einziges Gelb gefunden, das durch die Imprägnation beeinflusst worden wäre.

Die Anwendung des Anilinschwarz bespricht H. Schmid (Chemzg. 1902, 271), besonders die in den letzten Jahren gemachten Vorschläge.

Färben von Militärtuch mit künstlichem Indigo. Das Bekleidungsamt des Preussischen Kriegsministeriums in Berlin hat an die Badische Anilin- und Sodafabrik und die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning folgende gleichlautende Schreiben gerichtet: „Die Abtheilung theilt Ihnen ergebenst mit, dass beabsichtigt wird, demnächst mit künstlichem Indigo gefärbte Proben für Rocktuche auszugeben. Für die nächstjährigen Lieferungen wird jedoch den Tuchfabrikanten noch die Herstellung der Tuche nach bisheriger Probe freigestellt bleiben müssen, um denselben Gelegenheit zu geben, etwaige Vorräthe an ungereinigtem Pflanzenindigo aufzubrauchen.“ — (Damit ist die fernere Verwendung von natürlichem Indigo so gut wie ausgeschlossen.)

Wollenechtfärberei. Die Verwendung von künstlichem Indigo macht immer weitere Fortschritte. Beachtenswerth für die Küpenfärberei ist die Vorbehandlung des zu färbenden Materials mit Säure oder sauren Salzen, um dasselbe zur Aufnahme des Indigo geeigneter zu machen.

Dieses Verfahren, welches darin besteht, das Material vor dem Einbringen in die Küpe in einem, seiner 30fachen Gewichtsmenge entsprechenden Wasserbad mit 3 Proc. Schwefelsäure oder der entsprechenden Menge Essigsäure, Oxalsäure, Salzsäure, Bisulfit u. s. w. $^3/_4$ Stunden zu kochen und dann gut zu spülen, soll das sonst gebräuchliche Grundiren mit Azofarbstoffen, insbesondere mit Azofuchsin, zwecks Herstellung satter Küpentöne, ersetzen. Der zum Grundiren verwendete Farbstoff soll, nach Angabe der Höchster Farbwerke, durch die Küpenlauge vollständig zersetzt werden, seine Anwendung also zwecklos sein, und die thatsächlich erhöhte Aufnahmefähigkeit des Materials, bez. seine dunklere Färbung, nur der Einwirkung der zum Ankochen des Grundirfarbstoffes verwendeten Säure zuzuschreiben sein, eine Annahme, die wohl für die Hydrosulfitküpe, nicht aber für die Waidküpe zutreffen dürfte. — Für Alizarinblau, das neben Indigo oder auch in Combination mit diesem vielfach verlangt wird, kommen die verschiedenen Marken Alizarinblau, Anthracenblau, Alizarin-Cyanin und Säurealizarinblau und für lebhafte Töne Alizarinsaphirol und Alizarinreinblau zur Verwendung. Aehnliches lässt sich von den echten Grüns und den dafür zur Anwendung kommenden Farbstoffen sagen. Hier sind nach wie vor die Coeruleïne, sowie Alizaringrün, Alizarincyaningrün, Diamantgrün und für schöne lebhafte Nüancen Brillant-Walkgrün von Casella im Gebrauch. Auch die Grüncombinationen aus Blau und Gelb bieten wenig Neues. Als neue gelbe Producte sind zu erwähnen Flavazin L (Höchst) und Domingochromgelb G (Mühlheim). Die einzige Alizarinfarbengruppe, welche im Laufe des Jahres eine wesentliche Bereicherung erfahren hat, ist die Gruppe der Höchster Säurealizarine, die durch Säurealizaringrau, Säurealizaringranat R, Säurealizarinschwarz R und Säurealizarinblauschwarz vermehrt worden ist. — Für Modefarben gibt man als blaues Element mehr dem Indigo den Vorzug, da die mit künstlichem Indigo auf der Hydrosulfitküpe erzielten hellen Blautöne an Reinheit und Lebhaftigkeit nichts zu wünschen übrig lassen. Neben dem Indigo kommen Alizarinsaphirol und Alizarinreinblau, in Folge ihrer reinen und klaren Nüance, in Betracht. Das zu den Modefarben zählende Feldgrau der deutschen Armee scheint vorerst auf die chinesische Besatzungsbrigade beschränkt zu bleiben. Es stellt, in Folge seiner schwer definirbaren und deshalb schwer zu treffenden Grundfarbe, ziemlich hohe Anforderungen an die Sorgfalt und Fachkenntniss des Färbers. Weniger Schwierigkeiten dagegen macht ihm die für die Uniform der neuen Meldereitertruppe vorgesehene Melange, bezüglich Herstellung der Grundfarbe. Die Melange ähnelt dem bekannten Forstgrün oder Forstgrau. Sie besteht aus etwa 45 Proc. eines fahlen bläulichen Grün und 55 Proc. Weiss. Ueber die Nüance des Grüns gibt folgende der Praxis entstammende Färbevorschrift einen ungefähren Aufschluss: Vorgeblaut auf Hydrosulfitküpe mit Indigo M L B I (etwa 8 Proc.). Ausfärben: 10 Proc. Glaubersalz, 10 Proc. Essigsäure, 0,3 Proc. Beizengelb O, 0,3 Proc. Säurealizaringrau G, nach theilweisem Aufziehen zusetzen 2 Proc. Schwefelsäure, $^1/_2$ Stunde kochen, dann

weiter zusetzen 1 Proc. Chromkali, 1 Proc. Milchsäure und noch $^1/_2$ Stunde kochen. (Oesterr. Woll. 1902.)

Das saure Nachfärben der Wolle in Halbwollwaaren bespricht R. Loewenthal (Färbz. 1902, 37).

Schwefelfarbstoffe in der Färberei. Nach A. Paul (Z. Farben. 1902, 179) sind besonders die schwarzen Schwefelfarbstoffe wichtig, zunächst das Immedialschwarz (Casella), dann das Katigenschwarz (Bayer), Schwefelschwarz (Berliner Actiengesellschaft), Eclipsschwarz (Geigy), St. Denisschwarz (Poirrier), Kryogenschwarz (Badische Anilin- und Sodafabrik), Claytonechtschwarz (Clayton Aniline Co.). — Die anfangs allgemein angewendete Nachbehandlung mit Kaliumchromat u. dgl. wird vielfach nicht mehr ausgeführt. Von braunen Farbstoffen werden verwendet die Thiokatechine (Poirrier), Katigenschwarzbraun, Katigengelbbraun, Katigenchrombraun (Bayer), Sulfogen (Leonhardt), Immedialbraun, Immedialbronze (Casella), Schwefelbraun (Berlin. Actiengesellschaft), Kryogenbraun (Badische Anilin- und Sodafabrik), Sulfanilinbraun (Kalle), Pyrogenbraun (Gesellschaft für Chemische Industrie), Eclipsbraun (Geigy). Sie werden ähnlich wie die verschiedenen schwarzen Schwefelfarben gefärbt, nur erfordern sie im Allgemeinen geringere Aufmerksamkeit als diese, da sie ohne Schwierigkeit und mit wenig Schwefelnatrium gut egalisiren. Ihre Wasch- und Säureechtheit ist durchweg sehr gut. Weniger gut ist im Allgemeinen ihre Lichtechtheit. — Wichtig sind die blauen Farbstoffe: Katigenindigo, Immedialblau, Melanogenblau; von den grünen das Katigengrün, während gute rothe und gelbe Farbstoffe noch fehlen.

Schwefelfarbstoffe im Zeugdruck. Nach A. Sansone (Z. Farben. 1902, 119) wird der Schwefelfarbstoff, welcher keinen freien Schwefel noch eine anorganische Schwefelverbindung enthält, mit einem Verdickungsmittel (Stärke, Gummi, Dextrin u. s. w.) verdickt und das erhaltene Gemisch mit Natronlauge oder Natriumsilicat stark alkalisch gemacht. Die Zugabe eines Reductionsmittels ist hierbei nicht nothwendig. Man druckt, trocknet, dämpft und wäscht. Man druckt beispielsweise mit einer Mischung von $2^1/_2$ k Echtschwarz concentrirt der Clayton Company, $2^1/_4$ *l* Aetznatron (30 Proc. NaOH) und $2^3/_4$ *l* Natriumsilicat (1,51 spec. Gew.). Man trocknet, dämpft $^1/_2$ Stunde, wäscht und zieht durch eine heisse Lösung von Natriumbichromat und Kupfersulfat, wäscht, seift und trocknet. Oder man löst in heissem Wasser 10 k Echtschwarz concentrirt der Clayton Company, 10 k neutrales Natriumsulfat und 10 k Dextrin und verdünnt auf 40 *l*: 12 k dieser Lösung werden mit 9 *l* Natronlauge von 30 Proc. und 10 *l* Wasser versetzt. Man druckt und verfährt weiter, wie im vorhergehenden Beispiel angegeben. Die Druckfarben drucken sich gut und die Methode bietet durchaus keine Schwierigkeit bis auf die Dämpfoperation, welche bis auf 20 bis 30 Minuten ausgedehnt werden muss. Man braucht viel Dampf, denn die Luft muss aus dem Dampfapparat vollkommen ausgetrieben werden; es ist indessen nicht nöthig, unter Druck oder in geschlossenen Apparaten

zu arbeiten. Man kann nun die Dämpfoperation wesentlich abkürzen, wenn man das Gewebe mit einer Glukoselösung durchdrängt, in ähnlicher Weise, wie bei dem Glukose- oder Schlieper- und Baum'schen Indigodruckverfahren. Nach dieser Methode kann man die Schwefelfarbstoffe zusammen mit Indigo verwenden. Das Dämpfen dauert bei der Glukose-Imprägnation nur 5 Minuten und kann im Mather- und Platt'schen Dämpfapparat, wie er für Indigo gebraucht wird, vorgenommen werden.

Zeugdruck. Auf die verschiedenen Vorschläge von E. C. Kayser sei verwiesen (Z. Farben. 1902, 466; Färbz. 1902, 8, 152 u. 230).

Paranilinroth auf Küpenblau. Nach E. C. Kayser (Z. Farben. 1902, 258) lassen sich alle Methoden der Illumination von Küpenblau mit Azoroth in drei Gruppen ordnen: Gruppe A, bei der die Aetzung des Blau auf naphtolhaltiger Faser stattfindet; Gruppe B, bei der die Entfernung nicht zur Rothbildung gebrauchten Naphtols der Aetzung vorausgeht; Gruppe C, bei der die Naphtolgrundirung von vornherein auf die zur Rothbildung bestimmten Flächen beschränkt ist. — In Gruppe A gehören 1. das Reserveverfahren; 2. die Chromatätzung mit Paranitrodiazobenzol; 3. die Prussiatätzung mit Paranitrodiazobenzol. Gruppe B umfasst die Aetzung mit Paranitrodiazobenzol und auf der Faser erzeugtem Bleichromat 1. nach dem Verfahren von Kurz und Kunert, 2. nach dem Verfahren von Bentz; 3. die Aetzung mit Paranitrodiazobenzol und Baryumchromat in Substanz nach dem Verfahren der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning. Gruppe C ist lediglich vertreten durch die Aetzung mit Chromat und Nitrosamin.

Buntreserven unter Paranilinroth bespricht J. Langer (Z. Farben. 1902, 116); er empfiehlt besonders die Verdickung SG; z. B.

Blaureserve:
1 Th. Blau MVA,
2 „ Violett M6.

Blau MVA.
60 g Methylenblau BG (B. A. S. F.),
150 „ Brillantvictoriablau RB,
1000 „ Essigsäure 6° Bé.,
7000 „ Verdickung AG,
1500 „ Acetinblau in Paste (B. A. S. F.),
4000 „ Tannin,
2000 „ Essigsäure 6° Bé.,
350 „ Glycerin,
500 „ Weinsäure.

Violett M6.
300 g Methylviolett 6 B,
1500 „ Essigsäure 6° Bé.,
1000 „ Weinsäure,
4000 „ Verdickung SG,
1750 „ Tannin,
1750 „ Essigsäure 6° Bé.

Verdickung AG.
3 Th. Verdickung A,
1 „ Gummiwasser 1/1.

Verdickung A.
24 k Weizenstärke,
100 l Wasser,
2 k Mehl,
12 „ Dextrin,
40 „ Essigsäure 6° Bé.

Verdickung SG.
4000 g Weizenstärke,
3500 „ Wasser,
2000 „ Kaolin,
17000 „ Gummiwasser 1/1,
4000 „ Wachsöl 1/10.

Wachsöl 1/10.
1 Th. Wachs,
10 „ Olivenöl.

Indigo als Dampffarbe. E. Fischer und H. Alt (Färbz. 1902, 197) empfehlen das Verfahren von Kalle, nach welchem der mit Natronlauge aufgedruckte Indigo bei 104 bis 116° gedämpft wird. Die Druckfarbe für Blau besteht aus Britishgumverdickung, Natronlauge und Indigoteig; die Druckfarbe für Roth aus der für Alizarine üblichen Verdickung, Thonerde-, Kalk- und Zinnsalzen und Alizarin-Roth bez. Rosa.

Die Fixation des Indigos durch Dämpfen bespricht W. Elbers (Z. Farben. 1902, 356) unter Beifügung schöner Proben.

Wirkung der Oxalsäure beim Aetzen des Indigos untersuchten W. G. Schaposchnikoff und W. Michireff (Z. Farben. 1902, 459), besonders den Einfluss auf die Festigkeit der Faserstoffe. — W. P. Jorissen und L. T. Reicher (Chemzg. 1902, 1175) machen Bemerkungen dazu.

Blauholzschwarz auf Naphtolgrund. J. Langer (Z. Farben. 1902, 361) gibt folgende Vorschrift:

Schwarz BCR.
45 k Stammschwarz BCR,
15 „ Chromnitroacetat von 30° Bé.,

Stammschwarz BCR.
8 k Weizenstärke I a,
7 „ Weizenmehl,
4 „ Dextrin,
34,5 „ Wasser,
6 „ Traganthwasser, 1/10,
36 „ Blauholzextract von 30° Bé.,
6,75 „ Quercitronextract von 30° Bé.,
27 „ Essigsäure von 6° Bé.,
3,5 „ Tournantöl.

Kochen und nach dem Kochen zusetzen
6,75 k chlorsaures Kali
(oder 5,8 „ chlorsaures Natron).

Chromnitroacetat von 30° Bé.
24 k Kaliumbichromat werden in
32,5 „ heissem Wasser gelöst und mit
27,52 „ Salpetersäure von 35° Bé. versetzt.

Unter beständigem guten Rühren werden dann allmählich ganz langsam hinzugefügt

39,6 k Essigsäure von 6° Bé. und
7,6 „ weisses Glycerin.

Zum Schluss wird noch längere Zeit (etwa 3 bis 4 Stunden) aufgekocht, bis keine gelbbraunen Dämpfe mehr entweichen, und die Beize auf 30° Bé. gestellt.

Die Behandlung, die dieses Schwarz erfordert, besteht in gutem Dämpfen im Mather-Platt'schen Apparat bei 100° und nachherigem heissen (60°) Chromiren mit 10 g Kaliumbichromat im Liter Wasser; dann wird gewaschen und warm geseift. Das zum Reinigen des Weiss des Bodens nöthige Chloren verträgt das Schwarz ganz gut.

Gefärbte und geätzte Anilinfarben. L. Caberti (Färbz. 1902, 104) empfiehlt z. B. folgende Aetze:

I. { 4 l Senegalgummi 1:1,
800 g Weinsäure }

durch Erhitzen auflösen,

II. { 1 l kochendes Wasser,
1 k 500 g chlorsaures Natron auflösen, Lösung I mit II langsam vermischen und hinzufügen }
400 cc chlorsaure Thonerde von 20° Bé.,

sodann kalt zusetzen

200 g Blutlaugenätze, pulv.

Die Farbe druckt sich gut auf, ohne die Rakel zu sehr anzugreifen. Die Schwächung, die das Gewebe erleidet, ist erfahrungsgemäss gering, und das Weiss ist sehr geeignet, besonders für Türkisblau, Methylviolett, Malachitgrün.

Chlorirungsverfahren zur Erzielung buntfarbiger Stoffe bespricht E. Walther (Färbz. 1902, 265). Das Verfahren von Thurm beruht darauf, dass die chlorirte Wollfaser bei Anwendung geeigneter Farbstoffe und dementsprechender Behandlung bedeutend mehr Farbe aufzieht, als die nicht chlorirte Wollfaser und deshalb durch Vermischen beider und darauf folgendes Färben im Stück zwei Farben entstehen. Der Zweck ist also der, dass man auf eine Mischung, z. B. 50 Proc. chlorirte und 50 Proc. nicht chlorirte Wolle enthaltend, eine ganze Anzahl zweitönige Melangen färben kann. Man färbt den im Garn chlorirten Streifen mit Lanacylmarineblau B blau an, wobei der übrige nicht chlorirte Theil des Stückes ein helles Grau annimmt, und überfärbt man dann den letzteren mit Cyanol FF, so wird ein sächsischblauer Grund mit dunkelmarineblauen Streifen erhalten. Wird der chlorirte Streifen mit Diaminscharlach B oder 3 B angefärbt und der nicht chlorirte Theil mit Ponceau ausgefärbt, so entsteht Scharlach mit cardinalfarbigen Streifen. Wird der chlorirte Theil mit Diaminviolett N und der nicht chlorirte mit einem rothstichigen Säureviolett gefärbt, so entsteht Hell- und Dunkelheliotrop.

Färben von Kunstseide. Nach B. Setlik (Z. Farben. 1902, 121) färbt 2,7-Dioxynaphtalin (seine Nitrosoverbindung ist unter dem

Namen Dioxin im Handel) die Kunstseide silbergrau; wenn man aber zuerst mit Metallsalzen vorbeizt, so erhält man eine Reihe von Modetönen.

Aetzdruck auf Baumwolle bespricht G. Stein (Färbz. 1902, 55). Verbindet man die Katigenfarbstoffe, welche nicht mit Zinn ätzbar sind, mit Färbungen von ätzbaren Benzidinfarbstoffen und ätzt mit Zinnsalz, so ergibt sich eine grosse Anzahl sehr brauchbarer neuer Muster. Man färbt zu diesem Zweck die Katigenfarbstoffe in hellen Tönen (5 bis 10 Proc.) auf dem Jigger auf Baumwollstückwaare in üblicher Weise vor, wäscht und überfärbt auf einem zweiten Jigger mit ätzbaren Benzidinfarbstoffen. (Um Streifenbildung zu vermeiden, überfärbt man nicht in der Kufe im Strang, sondern stets auf dem Jigger.) Man wäscht, trocknet und ätzt mit der üblichen essigsauren Zinnsalz-Aetzfarbe. Färbt man Baumwolle z. B. mit Katigenschwarz SW vor, überfärbt mit Plutoschwarz A und ätzt mit Zinn, so erhält man graue Figuren im schwarzen Grund; färbt man mit Katigen-Gelbbraun GG vor, überfärbt mit Benzo-Chrom-Braun B und ätzt, so erhält man röthlich gelbe Figuren im braunen Grund; färbt man mit Katigen-Indigo B vor, überfärbt mit Benzobraun D 3 G extra, so erhält man blaue Figuren im braunen Grund.

Brillant-Rhodulinviolett R auf Baumwollsatin gefärbt und geätzt. Nach G. Stein (Färbz. 1902, 221) wird der mit 20 g Tannin im Liter Wasser tannirte Baumwollstoff durch ein Brechweinsteinbad, 10 g im Liter, gezogen, gewaschen, gefärbt mit 3 Proc. Brillant-Rhodulin-Violett R (Bayer) 1 Stunde bis kochend. Nach dem Waschen und Trocknen wird mit Aetzweiss CO geätzt, 5 Minuten gedämpft, gewaschen, schwach geseift, gewaschen, getrocknet.

Aetzweiss CO.

500 g Aetzweiss I werden mit
500 „ Aetzweiss II gemischt.

Aetzweiss I.

426 g chlorsaure Natronlösung 40° Bé.,
157 „ Chinaclay,
77 „ Wasser und
192 „ Britishgum kochen, wenn lauwarm hinzu
21 „ Ferricyankalium, pulv., wenn kalt
42 „ Citronsäure, in
85 „ Wasser gelöst.

Aetzweiss II.

200 g Britishgum mit
70 „ Wasser anteigen, hinzu
560 „ chlorsaure Thonerde 25° Bé., schwach erwärmen, wenn noch lau hinzu
150 „ chlorsaures Natron, nach dem Erkalten
20 „ Ferricyankalium pulv.

Der neue basische Farbstoff eignet sich unter Zusatz von Tannin zum Bedrucken von Baumwolle (Stück und Garn), Wolle, Halbwolle, Seide, Halbseide, Wollseide, Leinen, Halbleinen, Jute u. s. w. Die lebhaft rothvioletten Baumwollfärbungen sind ähnlich wie beim Türkisblau durch Oxydationsmittel gut ätzbar; durch Zusatz von farbigen

Lacken erhält man Buntätzeffecte. Brillant-Rhodulin-Violett R eignet sich ferner gut zum Färben von mit Natronlauge geätzten Tanninstücken, wobei das Weiss rein bleibt, ferner zum Ueberfärben von vorgedrucktem Anilinschwarz, weiter als Illuminationsfarbe im Prud'homme-Artikel.

Das Drucken mit Schwefelfarbstoffen geschieht nach R. Fischer (Z. Farben. 1902, 176) mit vernickelten Walzen. Nach dem Aufdruck dämpft man eine Stunde ohne Ueberdruck, spült gut und seift bei etwa 60°. Soll die Waare vor dem Seifen mit Metallsalzen nachbehandelt werden, so gelten hierfür die üblichen Vorschriften, es empfiehlt sich aber die Essigsäuremenge zu erhöhen, weil sonst das Weiss leicht durch das Bichromat angefärbt wird. Bleiröhren u. s. w. sind in den Kufen, in welchen die Nachbehandlung vorgenommen wird, zu vermeiden. Es wird z. B. mit

6 Proc. Katigenindigo BW extra mit
9 „ Schwefelnatrium (krystallisirt),
3 „ Soda (calcinirt) und
16 „ Wasser durch kurzes Aufkochen gelöst und mit
60 „ Traganthschleim, 65:100, verrührt,

Baumwollgewebe bedruckt, dann eine Stunde ohne Ueberdruck gedämpft, gut gespült und $^1/_4$ Stunde kochend mit einer Lösung von 1 g Kaliumbichromat, 1,5 g Kupfervitriol und 20 cc Essigsäure von 6° Bé. (30 Proc.) im Liter Wasser nachbehandelt; zum Schluss wird nochmals gut gespült, bei 60° 10 Minuten geseift und getrocknet.

Flachdruck als Zeugdruckverfahren von A. Hoz wird von F. Haber (Z. Farben. 1902, 10) empfohlen. Wie beim lithographischen Druck wird die Zeichnung mittels fetter Stoffe auf die ebene Druckplatte aus Aluminium gebracht und darnach erst mit Wasser, dann mit fetter Firnissfarbe überfahren. Die Feuchtigkeit haftet an den musterfreien Stellen, während sie von der fetten Zeichnung nicht festgehalten wird. Die fette Farbe haftet dagegen nur an der fetten Zeichnung, während der benetzte Grund sie nicht annimmt. Die Druckplatte gibt die Farbe, welche ihr in dieser Weise zugeführt ist, an ein darüber gelegtes Papier oder Gewebe ab, sobald man dieses kräftig dagegen drückt. Die Druckfarbe für Gewebe besteht aus 76 Proc. Firniss, 19 Proc. Wasser, 2 Proc. Verdickungsmittel, 5 Proc. Farbstoff. Nach dem Drucken wird gedampft und der Firniss durch Benzin entfernt.

Rolff's Photogravureverfahren für Druckwalzen empfiehlt R. Hartmann (Z. Farben. 1902, 542). Das auf die Walze zu bringende Bild oder die Zeichnung wird mittels photographischer Aufnahme durch Anwendung eines Rasters in Punkte oder Striche zerlegt. Der Raster besteht aus 2 planparallelen Glasplatten, welche mit parallel laufenden Linien versehen und so auf einander gelegt sind, dass die Linien sich in einem Winkel kreuzen. Das vom Musterobject emittirte Licht wird durch den Raster sozusagen filtrirt, indem die durchsichtigen Flächen die Strahlen durchlassen, während die Linien das Bild unterbrechen und so eine Punktbildung hervorrufen. Die Punktcentren

sind alle gleich weit von einander entfernt, die Mächtigkeit der einzelnen Punkte ist jedoch je nach der Strahlenintensität verschieden, und zwar (im Negativ) für dunkle Stellen sehr gering, für helle bedeutend grösser. Aus der Vereinigung solcher hellen und dunklen punktirten Flächen tritt als Gesammteindruck das Bild hervor. Bei der Aufnahme von vielfarbigen Mustern, z. B. Blumen, werden 3 Aufnahmen mittels Farbenfilter gemacht, und man erhält auf diese Weise die 3 Grundfarben Blau, Roth und Gelb, welche durch Ueberfall auf dem bedruckten Stoffe die gewünschten Töne naturgetreu wieder hervorbringen. Von diesen Filteraufnahmen werden ebenfalls Rasterbilder und von den letzteren werden Filme angefertigt. Dann wird die Walze mit einer lichtempfindlichen Schicht, z. B. Chromfischleim, überzogen, wobei die Schicht vollständig gleichmässig aufgetragen werden muss; es dürfen sich also weder Erhöhungen noch Tropfen gebildet haben, da sonst ein gleichmässig gutes Copiren undenkbar ist. Das Auftragen der lichtempfindlichen Schicht geschieht am besten auf einer Spiraldrehbank, längs welcher durch eine seitlich angebrachte Schraube der Chromfischleimbehälter bewegt wird. Letzterer ergiesst seinen Inhalt in dünnem Strahle auf die Walzen; in Folge der rotirenden Bewegung breitet sich die Schicht sehr gleichmässig aus. Dann wird vorsichtig getrocknet. Nun wird der Film auf die lichtempfindlich gemachte Walze mittels einer öligen Schicht aufgelegt; diese Schicht hat die Eigenschaft, das Licht unbehindert durchzulassen und weder den Film noch den Chromfischleim anzugreifen. Das Copiren geschieht durch kurze Belichtung an der Sonne oder bei elektrischem Lichte, wobei die vom Licht getroffenen Stellen des Chromfischleims in Wasser unlöslich werden. Nach Abnahme des Films wird die ölige Schicht mit Benzol abgewaschen und das Bild in Wasser entwickelt. Das blanke Metall tritt an den bei der Belichtung gedeckten Stellen durch Weglösen der Leimschicht zu Tage, während die belichteten, unlöslichen Flächen dasselbe decken. Letztere werden durch Erhitzen in eine Art Emaille verwandelt, die gegen die verschiedenen Aetzmittel widerstandsfähig ist. Das Aetzen geschieht, wie üblich, unter der Vorsichtsmaassregel, dass noch immer eine zusammenhängende Oberfläche vorhanden ist.

Ueberdruckeffecte. Nach E. C. Kayser (Z. Farben. 1902, 210) bietet die bekannte Eigenschaft der meisten substantiven Baumwollfarbstoffe, basischen Farbstoffen gegenüber als Beize zu wirken, ein einfaches Mittel zur Erzielung von Aetzeffecten; man muss dann allerdings, als Ersatz für die topisch zerstörte Farbbeize, in der Regel der Zinnätze entsprechend Tannin zusetzen. Es lassen sich so eine Reihe farbkräftiger Effecte erzielen, die aber einen nur mässigen Echtheitsgrad besitzen. Eine beschränkte Zahl echterer Farben ergibt die Anwendung von Zinnweiss auf gemischte Böden reductionsbeständiger Alizarinlacke und Benzofarben, die ja nach dem Klotzverfahren auch leicht in einer Operation zu erzielen sind. Auch das Combiniren von basischen Farbstoffen unter sich eröffnet ein viel versprechendes Feld, seit die Aetzbarkeit zahlreicher

Mitglieder dieser Klasse durch Sulfit bekannt geworden ist. — Aetzbar sind Brillantcresylblau, Capriblau, Methylenblau, Türkisblau, Methylgrün, Fuchsin, Pyronin G, Rhodamin, Bismarckbraun und andere; ihnen gegenüber stehen z. B. Rhodulinroth, Rhodulinviolett, Safranin, Brillantgrün, Victoriablau B, Methylviolett und Acridingelb. Es sollte daher nicht schwer fallen, durch Aufdruck von Sulfit auf entsprechende basische Gemische eine grosse Reihe brillanter und echter Aetzwirkungen zu erzielen. Nicht minder kann man diese Aetzmethode auch auf Combinationen von basischen Farbstoffen mit substantiven Benzofarbstoffen, die wohl im Allgemeinen sulfitbeständig sind, ausdehnen. — Ferner zerfallen unter der Wirkung von Oxydationsmitteln die Benzofarbstoffe in zwei sehr ungleich grosse Gruppen; immerhin zählt man als beständig gegen das übliche Chloratweiss das Chrysophenin, Chloramingelb, Chloraminorange G und Geranin G. Farbige Aetzeffecte lassen sich demnach erhalten auf Böden, wo diese oxydationsbeständigen Farbstoffe mit Mitgliedern derselben Gruppe, wie auch mit geeigneten basischen und Alizarinfarben, combinirt sind. — Während die genannten Aetzmittel, als Zinnsalz, Sulfit und Chlorat, einzeln gebraucht auch nur einfarbige Muster liefern können, gibt es auch viele Fälle, in denen sie zur Erzielung mehrfarbiger Wirkungen neben einander wirken können. Es ergibt sich so durch zweifarbigen Druck mit Zinn- und Chloratweiss auf eine Combination von Chrysophenin mit Küpenblau, oder von Chrysophenin mit Victoriablau, Gelb und Blau auf Grün, und einen ganz ähnlichen Erfolg erreicht man durch gleichzeitige Anwendung von Sulfit- und Zinnweiss auf ein aus Chrysophenin und Brillantcresylblau zusammengestelltes Grün. Charakteristisch ist auch die Bildung von Blau und Roth auf schwarzbraunem Boden, unter der Parallelwirkung von Reduction und Oxydation auf mit Pararoth gedecktes Küpenhellblau. Auch auf dem Wege des Reservagedruckes gelangt man vielfach zu Resultaten, die den beschriebenen nahe stehen. Man färbt hier erst mit einem Farbstoff vor, bedruckt, und deckt dann mit einem zweiten Farbstoff, wozu sich besonders ein solcher eignet, der auf irgend eine Weise erst auf der Faser entwickelt wird, hauptsächlich also Eisfarben, Anilinschwarz und Nitrosofarben. Als Beispiel ist zu erwähnen das Aussparen von rothen Mustern auf Puce durch Aufdruck von Zinkoxyd auf Glattparanitranilinroth mit folgendem Foulardiren in verdünntem Anilinschwarz, und die Erzielung blauer Muster auf braunem Boden durch Aufdruck von Sulfit auf die in benzoblauhaltiger β-Naphtollösung grundirte Waare beim Passiren durch den Rothentwickler p-Nitrodiazobenzol.

Chemische Erzeugung von Krepp auf Baumwollstoffen durch Aufdrucken von Natronlauge beschreibt ausführlich E. O. Kayser (Z. Farben. 1902, 362).

Oxycellulose im Zeugdruck. Nach C. Kurz (Z. Farben. 1902, 46) erhielt man mit Viscose auf Baumwollstoff, namentlich auf Satin, hübsche Damastwirkungen. Man variirte diese, indem man die Viscose-Druckfarbe entsprechend den zu erhaltenden Artikeln auf weisse

Stoffe, auf unigefärbte Waaren in hellen Farben, auf hellgrundige gedruckte Sachen wie Schwarz oder Rongeant auf hellem Indigo-Untergrund oder auf mit substantiven Farbstoffen gefärbtem Fond anwandte. Man erhielt ebenso schöne Damasteffecte auf weit einfachere Weise, wenn man an Stelle der Viscose Oxycellulose aufdruckte, die leicht auf folgende Weise gewonnen werden kann: In 1750 cc Wasser löst man 12 g Kaliumpermanganat; hierauf gibt man 65 cc Natronlauge von 7° Bé. hinzu und verrührt mit 85 g weisser loser Baumwolle. Man erhitzt sodann zum Kochen und kocht bis die rothe Farbe des Permanganates verschwunden ist. Dann wird abfiltrirt und der Rückstand mit kochendem Wasser ausgewaschen. Nach dem Abtropfenlassen behandelt man mit Natronlauge von 25° Bé., wobei eine feine Paste entsteht, erhitzt auf 50° und lässt bis zum andern Tage stehen. Hierauf verdünnt man mit ungefähr dem dreifachen Volumen kalten Wassers und filtrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich auf Zusatz einer genügenden Menge Salzsäure die Oxycellulose in sehr weisser und reiner Form ab; man filtrirt und wäscht die auf dem Filter bleibende Oxycellulose mit heissem Wasser gründlich aus. — Die Ausbeute ist gut, da aus den angegebenen 85 g Baumwolle 1 *l* Oxycellulosepaste, die zum Druck geeignet ist, erhalten wird. Die Druckfarbe setzt sich beispielsweise zusammen aus:

1 *l* Traganthwasser,
125 cc Albuminwasser und
125 bis 250 cc Oxycellulose in Paste.

Man dämpft je nach dem hergestellten Artikel zwei Minuten, eine halbe Stunde oder eine Stunde, entsprechend auch den gleichzeitig angewandten Farbstoffen. — Wie bei der Viscose kann man auch hier zur Erzielung erhabener Effecte 50 bis 100 g Zinkoxydpaste der Farbe zugeben. — Ganz besonders glänzende Resultate erzielt man auf mercerisirter Baumwolle.

Schwächung der Baumwollgewebe durch die in der Indiennefabrikation gebräuchlichen Operationen. A. Scheurer (Bull. Mulh. 1902, 33) verwandte Gewebe von 75 Gängen 26 Fäden elsässisch. Die Resultate sind die Mittel aus 20 Versuchen.

		Widerstand
1.	Weisses Gewebe	100
2.	1 Monat in einem Trockenraum zur Fixirung der Beizen aufgehängt	98
3.	1 Monat in einem warmen Trockenraum aufgehängt	96
4.	1 Monat in einem Wolletrockenraum aufgehängt	96
5.	1 Monat in Luft und Regen aufgehängt	98
6.	20 Passagen durch eine Waschmaschine	96
7.	6 Stunden in kochender Marseiller Seife 2:1000	101
8.	12 Stunden desgl.	99
9.	10 auf einanderfolgende Passagen über 1 Appreturcylinder	80
10.	Desgl. und gewaschen	78
11.	Probe befeuchtet und auf der Trommel getrocknet 20mal nach einander	97

		Widerstand
12.	30 Minuten in kochender Solvay-Sodalösung 10:1000 .	100
13.	Chloren auf der Trommel mit 5 Proc. Calciumhypochlorit 7° Bé., darnach 30 Minuten lange Behandlung mit kochender Solvay-Sodalösung 10:1000	100
14.	Dasselbe Chloren 2mal nach einander, dieselbe Behandlung mit Soda	98

Zur Untersuchung gefärbter Baumwolle wird dieselbe nach F. Neurath (Z. Farben. 1902, 579) mit verdünnter Natronlauge gekocht. Nimmt die alkalische Lösung eine graublaue bis stahlblaue Färbung an, so lässt dies auf ein Schwefelschwarz schliessen. Wird das mit weisser Baumwolle verflochtene Garn mit Schwefelnatriumlösung gekocht, so färbt sich das weisse Garn an. Diese Erscheinung, beim Kochen mit Schwefelnatriumlösung zu bluten, zeigen überdies sämmtliche Schwefelfarbstoffe. Bei den meisten blauen Schwefelfarbstoffen jedoch wird der Farbstoff in Form seiner Leukoverbindung abgezogen, die, auf Filtrirpapier ausgegossen, nach kurzer Zeit wieder in Blau übergeht.

Untersuchung schwarzgefärbter Baumwolle. Nach C. M. Whittaker (Z. Farben. 1902, 397) bluten die mit Hilfe von substantiven Farbstoffen durch directe Färbung erhaltenen schwarzen Töne stark, wenn sie mit kochendem Wasser behandelt werden. Das Blauholzschwarz ist beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure sehr leicht daran zu erkennen, dass es von der Faser abgezogen wird, wobei die saure Lösung eine orangerothe bis rothe, die Baumwolle selbst aber eine purpurne bis rothbraune Färbung annimmt; überschüssige Natronlauge verändert die saure Lösung nach Violett. Die aus auf der Faser diazotirten und mit β-Naphtol oder dergl. entwickelten Azofarbstoffen gewonnenen schwarzen Färbungen werden durch Kochen mit Natriumhydrosulfit vollständig zerstört; Anilinschwarz und Schwarz aus Schwefelfarbstoffen werden hierbei nur vorübergehend entfärbt, beim Waschen mit Wasser kommt die ursprüngliche Farbe wieder zum Vorschein. Man erhitzt eine Chlorkalklösung von 3° Bé. zum Kochen und legt in diese Lösung das zu untersuchende Muster hinein: Anilinschwarz wird hierbei nussbraun, ein mit Anilinschwarz übersetztes Schwefelschwarz gelb bis hellbraun, und Schwefelschwarz selbst wird vollständig gebleicht.

Bestimmung des Indigotins auf geküpten Faserstoffen. Nach A. Binz und F. Rung (Z. angew. 1902, 558) werden „Indigo rein“ und chemisch reiner Indigo zum Theil zerstört, wenn man sie bei Gegenwart von Wollsubstanz mit Eisessig kocht. In Folge dessen fallen bei der Extraction geküpter Wolle mit Eisessig und nachfolgender Titration des Indigos die Resultate zu niedrig aus. Die dabei entstehenden Fehler betragen im Durchschnitt Zehntel Procent des Fasergewichtes. Die Eisessigmethode ist daher als Vergleichsmethode immerhin brauchbar.

Den Nachweis organischer Farbstoffe auf spectroskopischem Wege bespricht J. Formanek (Z. Farben. 1902, 289).

Zur Ermittelung einiger der gebräuchlichsten Farbstoffe auf der Faser gibt C. Dreher (Z. Farben. 1902, 93) Anleitung.

Die Haarhutfabrikation mit Berücksichtigung der Färberei bespricht ausführlich A. Busch (Färbzg. 1902, 346).

Die Lösung zum Appretiren von Faserstoffen, besonders Seide, von J. J. Warschauer (D. R. P. Nr. 133479) ist eine Auflösung von dickflüssigen Kohlenwasserstoffen, Solaröl oder Paraffinöl, in etwa 50 Th. Alkohol von 90 bis 96° Tr. oder in Aether, oder in etwa 100 Th. Tetrachlorkohlenstoff. Sie wird mit einer Bürste auf den zu appretirenden Stoff aufgetragen, um ihm glänzendes Aussehen zu geben.

Nachtrag zu Farbstoffen. Die Zeitschrift für Farben und Textilchemie (Z. Farben.) Jahrg. 1902 enthält auch eine Anzahl Abhandlungen über Farbstoffe u. dgl., welche hier nur kurz angeführt werden können.

Phenocyanine untersuchten R. Möhlau und K. Klimmer (S. 65).

Indigo. A. Binz (S. 229) bespricht kurz die Rothfärbung des Indigweiss im Gegensatz zu Vaubel (S. 39).

Titration des Indigos mit Hydrosulfits. Nach A. Wangerin und D. Vorländer (S. 281) muss man den Sauerstoffgehalt des verwendeten Wassers berücksichtigen.

Methylanthranilsäure, welche beim Schmelzen mit Aetzkali Indigo liefert, untersuchten G. Schultz und J. Flachsländer (S. 353).

Den Lakmusfarbstoff und seine Aehnlichkeit mit dem in Alkohol unlöslichen Oxydationsproduct des Amidoorcins untersuchten F. Henrich und W. Meyer (S. 599).

Aetherificirung von Carbinolen durch Alkohole nach O. Fischer und K. Weiss (S. 1).

Isomeres Naphtazarin von P. Friedländer und L. Silberstein (S. 89).

Derivate des Anthrachinons untersuchten K. Dammann und L. Gattermann (S. 325).

Das Vorkommen von Diazoamido- bez. Diazooxyverbindungen in Azofarbstoffen bespricht W. Vaubel (S. 3).

Künstliches System der Azofarbstoffe nach H. Bucherer (S. 46 u. 150). — Entwickelung der Orthooxyazofarbstoffe nach Sedlaczek (S. 173).

Die Farbstoffe der Capriblaugruppe untersuchten R. Möhlau, K. Klimmer und E. Kahl (S. 313).

Die Induline der Amidoazobenzolschmelze untersuchten O. Fischer und E. Hepp (S. 457), desgl. das Dimethylnaphtasafranin (S. 437).

Papierfabrikation.

Zur Gewinnung reinen Papierstoffs aus Altpapier wird nach B. Knopf (D. R. P. Nr. 127 820) Altpapier (Maculatur) im feuchten Zustande gründlich aufgefasert und darauf mit Seifenlösungen oder Seifenemulsionen zwecks Entfernung der Druckerschwärze oder des farbigen Druckes gewaschen.

Kochlauge für die Fabrikation von Zellstoff aus Stroh, Esparto, Holz u. dgl. Nach W. Schacht (D. R. P. Nr. 131 108) wird Schwefeldioxyd (SO_2) in Natronlaugen eingeleitet, die aus Soda, Rohsoda oder Regenerationsschmelzen gewonnen sind.

Gewinnung von Zellstoff. Nach J. R. Desmarest (D. R. P. Nr. 128 831) werden mit reinem event. schwach angesäuerten Wasser vermischte zerkleinerte Pflanzentheile in einem geschlossenen Gefäss unter Druck gekocht und hierbei der Einwirkung eines elektrischen Stromes ausgesetzt.

Einrichtung zur Gewinnung und Reinigung von Torffasern für die Papierfabrikation. Nach A. Beddies (D. R. P. Nr. 127 393) wird die sauer reagirende frische Torfmasse in einer mit stumpfen Schnecken versehenen Misch- und Auspressvorrichtung und einer Wäsche einem Waschprocess unter Zuführung von alkalischen Waschwässern unterworfen. Die so schwach alkalisch, humusfrei und frei von incrustirenden Stoffen gemachte Torffasermasse wird dann in einer Zerkleinerungsvorrichtung gleichmässig zerkleinert, worauf die so gewonnene Fasermasse entweder direct oder nach Bleichung, Sortirung u. s. w. in bekannter Weise zu Pappe und Papier verarbeitet wird.

Papierstoff-Holländer von R. Emmel (D. R. P. Nr. 128 480) besteht aus einem ringförmigen Trog, in welchen zwei oder mehr rotirende Mahlwalzen sich kreisend bewegen. — Rührwerk für Papierstoffbütten von O. Goy (D. R. P. Nr. 130 570). — Papierstoff-Holländer von F. Pitzler (D. R. P. Nr. 130 382).

Beförderung von zerkleinerten Papierabfällen, Lumpen, Papierstoff u. dgl. mittels Druckluft. Um nach C. Wurster (D. R. P. Nr. 131 295) ein Verstopfen der Förderleitungen zu verhindern, sind eine Mehrzahl von Ventilatoren oder Exhaustoren in die Förderleitung eingeschaltet und auf diejenigen Stellen derselben vertheilt, an welchen das Fördergut sich ablagern könnte.

Doppelseitige Auftragvorrichtung für Papierfärbemaschinen. Nach J. Fischer (D. R. P. Nr. 128 363) können die unteren Verreibbürsten mittels eines Hebelwerkes gleichzeitig mit der unteren Farbstoffauftragvorrichtung gesenkt werden, um beim Stillstand der Vorrichtung ein Durchnässen und Zerreissen der Papierbahn zu verhüten.

Verfahren zum gleichzeitigen beiderseitigen Auftragen von erdigen Farben auf Papierbahnen nach Wiede's Papierfabrik Rosenthal (D. R. P. Nr. 126 700).

Verfahren zum Zusammenkleben von trockenen Papierbahnen und anderen Stoffen mittels Stärke von E. Oeser (D. R. P. Nr. 127 156 u. 127 394).

Verfahren der Aderung von künstlichen Blättern und Blüthen von G. Ebert (D. R. P. Nr. 136 088) ist dadurch gekennzeichnet, dass die zum Pressen der Blätter und Blüthen benutzten Pressschalen mit der jeweilig gewünschten Farbe vor dem Pressen bestrichen werden, zu dem Zwecke der Erzielung einer der natürlichen täuschend ähnlichen Aderung.

Verfahren zur Herstellung künstlicher Blätter und Blüthen aus Papier von G. Ebert (D. R. P. Nr. 137 098) ist dadurch gekennzeichnet, dass geöltes oder vermittels Lösungen von Ricinusöl oder Vaselin durchsichtig gemachtes Papier in ganzen Bogen gefärbt, hierauf gelatinirt und satinirt, und sodann mit einem Lack überzogen wird, worauf die Blätter und Blüthen aus den Bogen gestanzt und gepresst werden.

Verfahren zur Herstellung von Mosaik- oder Marmorpapier. Nach F. E. Ullstein (D. R. P. Nr. 134 189) wird dieselbe, nach einem geeigneten Object, z. B. einem Naturmarmor, hergestellte Rasterplatte verschiedenfarbig eingefärbt, und die Abdrücke werden unter geeigneter Registerverschiebung über einander gedruckt.

Zum Wasserdichtmachen von Geweben, Papier, Pappe o. dgl. nach S. Serkowski (D. R. P. Nr. 129 450) dienen zwei Flüssigkeiten, von welchem die eine aus Benzol, Talk und Lanolin, die andere aus Benzol und Guttapercha oder Balata besteht. Man tränkt zuerst mit der warmen ersten Mischung, bedeckt die ganze Oberfläche mit einer Schicht von trockenem gepulverten Talk, presst stark, trocknet, überzieht eine oder beide Seiten mit der zweiten Lösung in erwärmtem Zustande und presst und trocknet von Neuem.

Herstellung wasserdichten Papiers. Nach H. Herfs (D. R. P. Nr. 132 872) wird das mit fetten Oelen oder fetten Lacken in bekannter Weise getränkte Papier einer nachträglichen Behandlung mit Talk unterworfen. Event. wird das Papier vor der Behandlung mit Talk noch mit einem Spirituslack überzogen, um ein Abfetten zu verhindern.

Herstellung von wasserdichtem Papier u. dgl. Nach C. J. Goessmann (D. R. P. Nr. 129 525) wird das Papier zuerst in ein Leimbad und dann behufs Unlöslichmachens des Leimes in ein Formaldehydbad gebracht. Die Erfindung besteht nun darin, dass man nach der Eingangs beschriebenen vorausgegangenen Behandlung das Papier nach vorherigem Trocknen der Einwirkung von heissem Wasser oder Dampf aussetzt und schliesslich wiederum trocknet. Hierdurch wird ein vollständiges Eindringen des unlöslich gewordenen Leimes in die Fasern bewirkt und gleichzeitig dem Material Geschmeidigkeit verliehen. Man kann dann das vorbehandelte Papier zum Schluss noch in ein kaltes Bad

einer schwachen Ammoniumhydratlösung bringen und schliesslich trocknen, zum Zwecke, das Product durch Abstumpfung der Säuren für hygienische Zwecke brauchbar zu machen.

Verfahren zur Herstellung von Silberpapier. Nach E. Schröder (D. R. P. Nr. 128075) werden auf einen sorgfältig entfetteten, plan geschliffenen und glänzend polirten, den elektrischen Strom nicht leitenden Körper ohne Isolirung aus einer mit flüchtigem Alkali versetzten Lösung von Silbernitrat unter Zusatz einiger Tropfen Cajeputöl oder eines anderen, reducirend wirkenden ätherischen Oeles Silberhäutchen in beliebig dünnen und dickeren Schichten niedergeschlagen. Diese überträgt man hierauf in bekannter Weise auf Papier.

Herstellung von Metallpapier, das gegen Luft, Wasser und Fett undurchlässig ist. Nach F. C. Wickel (D. R. P. Nr. 136333) wird Pergamynpapier mit einer Lösung von Harz in einer leicht flüchtigen Flüssigkeit, wie Aether oder Spiritus, überzogen und dann einem Luftstrom ausgesetzt, durch den das Lösungsmittel verdunstet wird. Die auf dem Papier zurückbleibende Harzschicht wird durch Anwärmen klebrig gemacht und alsdann mit dem Metallpulver bestreut.

Vorrichtung zum Klären der Abwässer von Holzschleifereien mittels eines im Stoffwasser rotirenden Siebcylinders nach H. Gaara (D. R. P. Nr. 126224).

Verfahren zur Unschädlichmachung und Verwerthung der Ablaugen der Sulfitzellstofffabrikation unter Gewinnung von Schwefel bez. dessen Verbindungen durch Eindampfen von W. Trippe (D. R. P. Nr. 133312) ist dadurch gekennzeichnet, dass den Laugen organische Stoffe, wie Kohlehydrate und ähnliche Verbindungen, sowie Albuminoide, Albuminate, Terpene, Harze, Theerproducte, organische Säuren und deren Ester zugesetzt werden, zum Zwecke, die Zersetzungstemperatur der Schwefelverbindungen herabzusetzen und damit den Rückstand vor Zersetzung und Verkohlung zu schützen. Das Verfahren wird so ausgeübt, dass die Laugen in bekannter Weise, jedoch unter Zusatz von organischen Substanzen, eingedampft werden, und zwar über die bisher übliche Constistenz der Sirupdicke hinaus. Wenn die Masse nur noch etwa 20 Proc. Wasser enthält, fangen die in den Laugen enthaltenden Schwefelverbindungen an, sich zu zersetzen, unter Ausscheidung von hauptsächlich schwefliger Säure, sowie auch einiger anderer flüchtiger Schwefelverbindungen, z. B. Mercaptane, Mercaptide u. dgl. Diese gasförmigen Producte lassen sich beliebiger Verwendung zuführen, z. B. zur Herstellung von schwefliger Säure, Schwefelsäure oder deren Verbindungen, oder auch zur Herstellung von Schwefel und seinen anderen Verbindungen. Der Zusatz von organischen Substanzen richtet sich nach der Natur oder Form dieser Verbindungen. Nimmt man z. B. Harze, so hat sich als zweckmässig erwiesen, so viel zuzusetzen, dass im Rückstande etwa 20 Proc. Harz enthalten bleiben. Besonders wirksam sind die organischen Substanzen, wenn sie in Form von Lösungen zugesetzt werden, wobei als Lösungsmittel sehr vortheil-

haft zu benutzen sind Benzin, Petroleum oder andere Kohlenwasserstoffe oder deren Abkömmlinge. Der Zusatz zu den Laugen würde alsdann in Form von Harzbenzin, Harzpetroleum o. dgl. Lösungen erfolgen.

Verfahren zur Herstellung eines Düngemittels von O. Arlt (D. R. P. Nr. 128 213) besteht darin, dass man bis zum Sirup (auf etwa 25° B.) eingedickte Sulfitzellstoff-Ablauge mit etwa der gleichen Menge Thomas-Phosphatschlackenmehl zu einer trockenen Masse vermischt. Das Thomasmehl wird beim Einrühren in die dicke, schwarz aussehende Ablauge sofort zersetzt; die Masse wird heller, zuletzt braungelb, erwärmt sich ziemlich stark und wird in kurzer Zeit schon so fest, dass man sie mit dem Spaten stechen kann. Neben dem leicht löslichen phosphorsauren Kalk enthält dieser Dünger noch etwas Kali, Stickstoff und reichlich organische Substanz, welche aus dem Fichtenholz herrührt. Das Thomasmehl verliert die durch den Aetzkalk vorhandene Schärfe, indem die freie Säure der Ablauge ihn so bindet, dass der neue Dünger auch mit Ammoniakdünger gemischt verwendet werden kann.

Verfahren zur Verarbeitung von Sulfitzellstoffablaugen von L. J. Dorenfeldt (D. R. P. Nr. 129 227) ist dadurch gekennzeichnet, dass man die aus dem Verbrennungsrückstand der Ablaugen erhaltene Lauge mit starker (zweckmässig 50proc. oder stärkerer) Kohlensäure bis zur Natriumbicarbonatbildung und Austreibung des vortheilhaft auf Schwefel zu verarbeitenden Schwefelwasserstoffs behandelt, worauf das entstandene Natriumbicarbonat der Einwirkung der entsprechenden Menge Natriumbisulfit ausgesetzt wird, derart, dass für den Process wieder verwendbare hochconcentrirte Kohlensäure und durch schweflige Säure in Natriumbisulfit umsetzbares Monosulfit erzeugt wird, welches Natriumbisulfit zu einem Theil zur Aufschliessung von Holz, zum anderen Theil für das obige Verfahren Verwendung finden kann.

Wasserreinigungs- und Stofffangeinrichtung für die Abwässer[1]) der Papier- und Papierstofffabriken von O. Rämisch (D. R. P. Nr. 130 749).

Aufarbeitung der Ablaugen von Zellstofffabriken. Nach E. R. Besemfelder (Papierzg. 1902 Sonderabdr.) wird eingedickte, von Kieselsäure befreite Ablauge mit einer geringen Menge Kalk und so viel Kohle oder Koks gemischt, dass nach der Entgasung des Gemisches für die Vergasung ein Gemenge mit möglichst nicht höherem Aschengehalt als 25 bis 30 Proc. zur Verfügung steht. Während der Entgasung werden die in der Lauge verbliebenen Sulfate, Sulfite und sonstigen, Schwefel und Sauerstoff enthaltenden Salze unter dem Einfluss des Kohlenstoffgehaltes der Mischung und der darüber hinstreichenden heissen reducirenden Gase zu Sulfiden reducirt. In der Vergasung wird unter dem Einfluss des Wasserdampfes und des zu Wasserstoff und Sauerstoff durch die weissglühende Kohle dissociirten (?) Wassers das

1) Vgl. F. Fischer: Das Wasser, seine Reinigung, Verwendung und Beurtheilung, 3. Aufl., S. 396.

Sulfid unter Austreibung von Schwefelwasserstoff in Oxyd verwandelt. Da die unter der Einwirkung des Wasserdampfes gebildeten Gase der Vergasung durch den damit verbundenen Entgaser entweichen müssen, so entströmt letzterem ein Mischgas, das mit Kohlensäure und derjenigen Menge Schwefelwasserstoff gemischt ist, welche dem Gehalt der eingeführten Dicklauge an Sulfaten, Sulfiten u. s. w. ungefähr entspricht. Der Kohlensäuregehalt ist stärker als der von Leuchtgas, was davon herrührt, dass mit der Dicklauge weit mehr Wasser in die Entgasung eingeführt wird als mit Gaskohle. Der Wassergehalt der Kohle erhöht aber erfahrungsgemäss den Kohlensäuregehalt des Gases.

V. Gruppe.

Sonstige organisch-chemische Gewerbe.

Fette und Schmiermittel.

Reinigung von Fetten und Oelen. Nach E. Rocca (D.R.P. Nr. 127 492) lässt man auf die in einer Reihe von Behältern oder Abtheilungen befindlichen Fette und Oele Wasserdampf in der Weise einwirken, dass der Dampf bei seinem Eintritt in den Reinigungsapparat zunächst mit den von Verunreinigungen fast befreiten Fetten in Berührung kommt. Indem der Dampf den Apparat durchströmt, trifft derselbe immer weniger gereinigte Fettkörper, bis er vor seinem Austritt aus dem Reinigungsapparat mit noch gänzlich unbehandelten Fettkörpern zusammentrifft. Dieses Verfahren, welches auf dem schon in anderen Industriezweigen, z. B. in der Brennerei, Zuckerindustrie u. s. w. angewendeten Princip der systematischen Erschöpfung beruht, ermöglicht eine grosse Ersparniss an Dampf und liefert ein besseres Product hinsichtlich des Geschmacks und Geruchs.

Reinigung von Rohölen und deren Destillaten unter Anwendung von Salpetersäure. Nach F. C. Thiele (D. R. P. Nr. 133 426) werden die bei der bekannten Reinigung von Rohölen und deren Destillaten gebildeten Oxydationsproducte durch Reduction mittels fein vertheilter Metalle, wie Zink, Aluminium o. dgl., bei Gegenwart von Alkalilauge entfernt.

Apparat zum Entfetten von flüssigen und schlammförmigen Stoffen von J. Delattre (D. R. P. Nr. 127 091) besteht aus einem oder mehreren geneigten Cylindern, deren jeder mit einem Rührwerk und Stromwechselungsplatten zur Mischung des zu behandelnden Stoffes mit dem Lösungsmittel versehen ist und von der zu entfettenden Flüssigkeit von oben nach unten, von dem Lösungsmittel dagegen von unten nach oben durchströmt wird, wobei die Fortsetzung des oberen Theiles aus einem vertical stehenden Decantirapparat besteht, während der untere Theil unterhalb der Eintrittsöffnung der Lösungsflüssigkeit zu einem Heizraum ausgebildet ist.

Rühr- und Quetschwerk für die Fettindustrie. Nach Niebaum & Gutenberg (D. R. P. Nr. 136 018) sind innerhalb einer

Rührtrommel senkrechte Quetschwalzen zum Zerquetschen des Materials an den Cylinderwandungen, sowie ein Schlitten, welcher das Material am Boden des Cylinders zerquetscht, angeordnet.

Mischvorrichtung für mit schweren Stoffen versetzte Schmieröle. Nach A. R. Mayer (D. R. P. Nr. 125 487) erfolgt das Mischen durch eine von aussen angetriebene, das Mischgefäss in senkrechter Richtung durchsetzende Schnecke, durch welche die zu Boden sinkenden schweren Stoffe des Gemisches stets wieder angehoben werden.

Siebpresse an Rührwerken für consistente Fette von L. Adorf (D. R. P. Nr. 129 604) ist dadurch gekennzeichnet, dass ein in beliebiger Weise angetriebener Kolben bei seinem Hochgange einen den Presscylinder vom Rührwerk trennenden Schieber mitnimmt, welcher in seiner höchsten Stellung ausgelöst wird, so dass er nach seinem Herunterfallen den Inhalt des Cylinders von dem des Bottichs abschliesst, und der Kolben bei seinem Heruntergang den Cylinderinhalt durch die den Cylinder nach unten abschliessende Siebplatte hindurchpresst.

Abscheiden von Fett aus Fischen, Fleisch u. dgl. Nach Ch. Wacker (D. R. P. Nr. 135 566) ist ein spitz zulaufender, mit durchlochten Wandungen versehener Behälter in einem mit heissem Wasser gefüllten Behälter gelagert. Durch diesen Behälter wird das zu behandelnde Material mittels einer Schnecke hindurch geführt und durch aus Lochungen der Schneckenachse austretenden Dampf gekocht und gleichzeitig ausgepresst. Wenn der Raum beschränkt ist und das gleiche Resultat mit einem kürzeren Behälter erreicht werden soll, kann der Apparat in zwei Theile getheilt werden. Im oberen Theile des Heisswasserbehälters ist ein durchlochter, mit Schneckenpresse versehener Cylinder angeordnet, welcher durch ein Rohr mit der im unteren Theile des Behälters angeordneten, spitz zulaufenden Presse verbunden ist.

Sammeltisch für Schneidemaschinen u. dgl. für Oelkuchen von A. W. French (D. R. P. Nr. 125 061) ist dadurch gekennzeichnet, dass der die Oelkuchen aufnehmende, vertical bewegliche Sammeltisch mit einer Sicherung gegen die Abwärtsbewegung ausgestattet ist, welche von den aufgelegten Oelkuchen vorübergehend selbstthätig ausgelöst wird, und zwar so lange, bis der Tisch sich um eine der Dicke des einzelnen Kuchens entsprechende Strecke gesenkt hat.

Verfahren zur Behandlung von Wollfett und anderen ähnlichen Fetten. Nach J. Hopkinson (D. R. P. Nr. 134 183) unterwirft man zur Gewinnung von neutralem Wollfett, Seife und Cholesterin bez. Fettalkohol das Wollfett einer theilweisen Verseifung und scheidet alsdann das neutrale Fett zweckmässig mit Chlornatrium ab. Hierauf wird die aus neutralem Wollfett bestehende Schicht entfernt und die aus Seife und Fettalkohol bestehende Schicht durch Behandlung mit Alkohol und einem in Alkohol unlöslichen Cholesterin- bez. Fettalkohollösungsmittel, wie etwa Benzol, in eine Seifen- und

Cholesterinschicht zerlegt. Dabei kann die Benzolzugabe in Theilgaben stattfinden. Nach der Trennung der Cholesterinschicht, die ebenfalls je nach ihrer Bildung erfolgen kann, können die Lösungsmittel durch Destillation wiedergewonnen werden.

Verarbeitung von Walspeck auf Thran und Leim. Nach C. Paul (D. R. P. Nr. 131 315) wird der durch mechanische Behandlung zerkleinerte Speck durch Pressen in kaltem Zustande zum grössten Theil entfettet. Der Rückstand wird alsdann mit Benzin behandelt. Auf diese Weise wird zum Unterschied von dem bisherigen Verfahren des Auspressens, bei welchem das Pressgut auf höhere Temperatur erwärmt wird, die im Walspeck enthaltene Gesammtmenge an Thran gewonnen.

Herstellung leicht und haltbar emulgirender Mineral- und Theeröle mittels Harzölen. Nach F. Boleg (D.R.P. Nr. 129 480) werden die nach dem Verfahren des Pat. 122 451 behandelten Mineral- und Theeröle mit ungefähr 50 bis 75 Th. Condenswasser mit oder ohne Zusatz von Gelatine oder einem anderen Klebstoff gemischt. Die Mischung wird dann so lange mit Druckluft bei erhöhter Temperatur (bis 125°) unter beständiger Erneuerung des verdampften Wassers behandelt, bis eine klare Lösung entsteht. Die Oelwassermischung wird nach der Behandlung mit Druckluft noch in einem Druckapparat durch Ueberhitzen mittels indirecten Dampfes einem Druck von 1 bis $1^1/_2$ Atmosphären ausgesetzt.

Tropfölreinigungsapparat von L. Pudenz (D. R. P. Nr. 127 564) ist gekennzeichnet durch einen oder mehrere glockenförmige, also allseits geschlossene und nur am Boden offene Räume, welche durch ihre Bodenöffnung einerseits mit dem das unreine Oel enthaltenden Behälter, andererseits bei niedrigem Stande der Oelschicht im letzteren mit der Aussenluft in Verbindung stehen, von dieser jedoch dann abgeschlossen werden, wenn durch den weiteren Zuguss unreinen Oeles in den Behälter der Flüssigkeitsspiegel über die Bodenöffnung des glockenförmigen Raumes hinaussteigt, wobei gleichzeitig die in diesem enthaltene Luftmenge bis zu einer gewissen Spannung zusammengepresst wird, und die gespannte Luft unter Zuhilfenahme geeigneter Verbindungsmittel zum Hindurchtreiben des Oeles durch die Filtermasse nutzbar gemacht werden kann.

Die Baumwollsaatöl-Industrie in den Vereinigten Staaten von Amerika bespricht K. Pietrusky (Chem. Zft. 1902, 530), besonders die wirthschaftliche Seite derselben, Mengen, Ausbeute u. dgl. in Gallonen, Dollar u. dgl.

Erdnussöl in Marseille. Nach Berichten des amerikanischen Generalkonsuls Skinner werden in Marseille die Nüsse durch Walzen zerquetscht, die Schalen durch ein kräftiges Gebläse entfernt; geschieht dieses nicht, so ist das erhaltene Oel bitter. Das Auspressen der gereinigten Kernmasse erfolgt in der üblichen Weise. Die meisten Fabriken benutzen hierzu aus Rosshaaren verfertigte Säcke, einzelne ver-

wenden auch aus Stahl hergestellte Kästen, ohne die Masse weiter einzuschlagen. Die Masse wird einem zwei-, auch dreimaligen Drucke unterworfen, und zwar erfolgt das erste Pressen auf kaltem Wege, wobei das Oel bester Qualität erzielt wird. Für das folgende Pressen werden die Kerne auf eine Temperatur von 30 bis 50° gebracht, je nach der Qualität und dem jeweiligen Zustande der Nüsse. Die richtige Temperatur und Feuchtigkeit der Masse zu bestimmen, hängt von der Erfahrung des Betriebsleiters ab. Der angewandte Druck ist bei dem jedesmaligen Pressen der gleiche; die Dauer desselben beträgt bei den grösseren Pressen durchschnittlich 30 Minuten, bei den kleineren etwa 1 Stunde. Je nach der Pressung unterscheidet man Oel erster, zweiter und dritter Extraction. — Das rohe Arachisöl ist dick und trübe. Das Raffiniren geschieht mit Hilfe von Filtern, die ihm eine glänzende gelbe Farbe verschaffen. Um es zu bleichen, wird es mit Knochenkohle und insbesondere mit Walkererde behandelt. Zu diesem Zweck wird es in einen grossen Bottich gebracht, mit gestampfter Walkererde versetzt und eine Zeit lang mechanisch umgerührt, worauf man es sich setzen lässt. Superfeines Erdnussöl hat eine gelbe Farbe, mit einem leichten Stich ins Grünliche. — Der Ertrag an Oel richtet sich einmal nach der jeweiligen Beschaffenheit des Rohmaterials, andererseits ist er je nach dem Productionslande sehr verschieden. Durchschnittlich sollen enthülste Nüsse 37 Proc. ihres Gewichtes Oel liefern. Die 1899er Ernte ergab nachstehende durchschnittliche Erträge:

	1. Pressung Proc.	2. Pressung Proc.
Bombay-Nüsse	28 bis 30	10 bis 12
Mozambique-Nüsse . .	30 „ 32	10 „ 12
Senegal-Nüsse	20 „ 22	10

Uebrigens sollen sich die amerikanischen Nüsse durch besonders hohen Oelgehalt auszeichnen. Wenn trotzdem in den Vereinigten Staaten dieser Industriezweig sich noch nicht weiter entwickelt hat, so liegt dies hauptsächlich an der Concurrenz der anderen in der Union producirten Oele, namentlich des billigen Baumwollsaatöles. — Die Verwendung von Arachisöl ist eine sehr verschiedenartige. Die besten Sorten werden für culinarische Zwecke gebraucht. Als Leuchtöl gibt es ein mildes, weisses Licht. In neutralisirtem Zustande bildet es ein sehr geschätztes Schmiermittel. Vor allem aber hat es Bedeutung für die Seifenindustrie, wie denn auch die berühmte Marseiller weisse Seife zum grössten Theile dieses Oel als Basis besitzt. Die Preise schwanken sehr nach der Qualität. Zu Anfang dieses Jahres wurde Oel aus geschälten Madrasnüssen für Seifenfabrikanten, 1. Pressung, zu 58 Frcs. pro 100 k loco Käufers Platz quotirt. Die besten Tafelöle, welche aus in ungeschältem Zustande von der Westküste Afrikas, hauptsächlich von Ruffisque und Gambia, importirten Nüssen gewonnen werden, wurden mit 75 bis 80 Frcs. pro 100 k 1. Pressung bezahlt. Das aus den mit der Hand geschälten Nüssen aus Mozambique producirte Oel hatte einen Werth von 74 bis

75 Frcs. pro 100 k, während das Oel 2. Pressung aus Ruffisque, Mozambique und Gambia, welches sich u. A. für Leuchtzwecke eignet, sich auf 68 bis 70 Frcs. pro 100 k stellte. Der als Rückstand erhaltene Oelkuchen enthält 7 bis 9 Proc. Oel. Er wird grösstentheils als Viehfutter verbraucht. Der Preis für das Mehl stellte sich Anfang dieses Jahres auf 12,75 bis 13,00 Frcs. pro 100 k loco Mühle oder 13,25 bis 13,50 Frcs. f. o. b. Marseille, ungesackt. In der Regel hält es sich um 3 Frcs. pro 100 k höher, als der jeweilige Preis für Baumwollölkuchen. Die Schalen haben nur geringen oder gar keinen Werth. Gemahlen und mit Kuchenmehl vermischt bilden sie ein minderwerthiges Futtermittel, nur Ziegen fressen sie unvermischt. Wenn die Kohlenpreise hoch sind, verwendet man sie auch wohl als Feuerungsmaterial. Als Productionsländer für Erdnüsse kommen, wie bereits angedeutet, hauptsächlich Afrika und Indien in Betracht. Um die in den Oelkuchen, nicht nur in Erdnusskuchen, zurückgebliebenen Mengen Oel zu extrahiren, ist man in Marseille fast allgemein seit etwa 13 Jahren dazu übergegangen, dieselben nach dem Pressen mit Schwefelkohlenstoff zu behandeln. Zu diesem Zweck wird der Kuchen in Stücke von der Grösse eines Haselnusskernes aufgebrochen und in einen grossen Kessel gebracht, der mit einem Siebboden versehen ist. Oberhalb desselben befindet sich ein anderer Kessel, welcher den Schwefelkohlenstoff enthält und mit dem ersteren durch ein Rohr verbunden ist. Die Beschickung besteht aus gleichen Theilen Kuchen und Schwefelkohlenstoff. Sobald dieselbe durch Dampf, welcher in einer unter dem oberen Boden angebrachten Schlange zugeführt wird, erhitzt wird, löst sich das Oel. Die sich hierbei aus letzterem entwickelnden Dämpfe entweichen durch ein in den Deckel mündendes Rohr, werden in diesem durch Abkühlung condensirt und fliessen in den Reservoirkessel zurück. Ist die Extraction beendet, so wird die Flüssigkeit durch ein am Boden des Kessels befindliches Abzugsrohr in einen dritten tiefer befindlichen Kessel geleitet und in diesem auf eine Temperatur erhitzt, bei welcher der Schwefelkohlenstoff verdampft, um dann durch ein nach oben führendes Rohr zu entweichen, in diesem ebenfalls condensirt zu werden und in das Reservoir zurückzukehren. Um das Oel auch von den letzten Spuren von Schwefelkohlenstoff zu reinigen, führt man noch directen Dampf in den Kessel, worauf das Oel abgezogen werden kann.

Cocosbutter. Nach P. Pollatschek (Chem. Rev. 1902, 28) hat sich das Verfahren der Fabrik für chemische Producte in Thann bewährt: Einwirkung von überhitztem Dampf auf das Fett, Verdrängung der Luft durch indifferente Gase oder Evacuirung. Ruffin (1896) will die Fettsäuren mit Kalk neutralisiren und das Wasser, welches dabei Ursache zur Emulsionsbildung gibt, im Vacuum bei 25° verdunsten. Schlink will ebenfalls erst die freien Säuren neutralisiren, dann aber das Fett im offenen Gefässe mit überhitztem Dampf behandeln. Das Thanner Product geht als Laureol, das der Mannheimer Firma Schlink als Palmin im Handel, und beide sind tadellose Speisefette.

Dagegen darf man diese Fette nicht zur Margarinefabrikation verwenden, weil das Product alsbald einen eigenen Geruch annimmt.

Gemischte Glyceride und die festen Säuren in Olivenölen untersuchte D. Holde (Ber. deutsch. 1902, 4306; M. Vers. 19, 115), das Oel enthält ein Glycerid von der Formel $C_3H_5 \begin{cases} (C_{17}H_{33}O_2)_2 \\ C_{18}H_{33}O_2 \end{cases}$.

Die Halphen'sche Reaction zum Nachweise von Baumölsamenöl prüfte Utz (Oesterr. Chemzg. 1902, 362). Darnach ist die Steinmann'sche Abänderung nicht zu empfehlen. Uebrigens beweist das Ausbleiben der Halphen'schen Reaction die Abwesenheit von Baumwollsamenöl, aber das Eintreten derselben lässt allein noch keinen sicheren Schluss auf einen absichtlichen Zusatz von Baumwollsamenöl zu dem betreffenden Fette zu; in diesen Fällen ist der endgültige Nachweis desselben durch Ausführung der Böhmer'schen Phytosterin-(acetat-) Probe zu schliessen.

Prüfung der Güte und Wirkungsweise von Schmiermaterialien. Nach F. Sander (D. R. P. Nr. 126 386) strömt während der Kolbenbewegung das Druckmittel bez. der Dampf aus einem Auspuffhahn, der durch ein Rohrstück mit dem Cylinder der Maschine verbunden ist. Der ausströmende Dampf trifft auf eine mit Papierstreifen bekleidete Trommel, welche entsprechend der Kolbenbewegung zwangläufig mit dieser gedreht wird. Das dem Dampf beigemischte Schmiermittel schlägt sich auf der Papierfläche nieder und gestattet gemäss der Intensität, Farbe und Vertheilung der Flecken ein genaues Urtheil über die Güte des Schmiermittels und den Grad sowie Vertheilung der Schmierung.

Freie Fettsäuren in Fetten. Nach P. Schestakoff (Chem. Rev. 1902, 180) enthalten die meisten natürlichen Fette freie Fettsäuren, welche Geschmack und Geruch schädigen und die Farbe dunkler machen. Rohe Fette vermehren beim Lagern ihren Fettsäuregehalt schneller als ausgeschmolzene, und zwar wirken dabei Licht, Luft und Feuchtigkeit, vielleicht auch Mikroorganismen mit. Beim Aufbewahren hat man also Licht, Luft und Feuchtigkeit möglichst auszuschliessen, beim Ausschmelzen zu hohe Temperaturen und Auskochen im offenen Gefäss zu vermeiden, letzteres der Leimbildung wegen. Pflanzenfette sind in der Regel neutraler als thierische Fette, gleichen Reinheitsgrad vorausgesetzt. Zahlenmässige Angaben werden über Cocosöl (2 bis 5 Proc. freie Säure), Olivenöl (0,3 bis 0,5 Proc. freie Säure) und den Gehalt der russischen Oele pflanzlicher Abstammung an freier Säure gemacht.

Bestimmung von Mineralöl in Gemischen. Nach R. F. Young (Chem. N. 86, 51) ist in den Hals eines Erlenmeyerkolbens ein Glasrohr eingeschliffen, welches 60 cc Flüssigkeit fasst und in $^1/_{10}$ cc getheilt ist. Man bringt 50 cc des zu untersuchenden Oeles in den Kolben, gibt überschüssige alkoholische Kalilauge zu und verseift das

Oel; dann wird auf die Flasche das eingeschliffene getheilte Rohr aufgesetzt und Wasser zugegeben, bis das unverseifte Oel in das graduirte Rohr steigt. Das Oelvolumen wird dann abgelesen: es ist

$$\frac{\text{Oelvolumen im Rohr}}{50} \cdot 100 = \text{Proc. Mineralöl in der Probe.}$$

Vorschriften für die einheitliche Prüfung von Mineral-Schmierölen. Vom Schmiermaterial-Comité des Niederösterreichischen Gewerbevereins aufgestellt:

Insolange keine ergänzenden Qualitätsbestimmungen der Schmieröle als Nachtrag zu diesen Vorschriften erscheinen werden, sind zur Beurtheilung von Schmierölen nur folgende Eigenschaften zu erproben:

1. Das Aussehen. Diese Bestimmung ist nur zu Vergleichs- und Beschreibungszwecken und hat keine wesentliche Bedeutung.
2. Das specifische Gewicht. Zu denselben Zwecken und ohne wesentliche Bedeutung für den Werth des Schmieröls.
3. Die Consistenz. Ebenfalls nur für Vergleiche und zur Beschreibung.

Von wesentlicher Bedeutung für den Werth des Schmieröls, das heisst für seinen Verbrauch und seine Reibungsverminderung, sowie für seine Verwendbarkeit für die verschiedenen Gebrauchszwecke sind folgende derzeit bestimmbare Eigenschaften:

4. Die Viscosität.
5. Das Verhalten in der Kälte. Dieses jedoch nur für Oele, welche der Winterkälte im Gebrauche ausgesetzt werden.
6. Der Flammpunkt. In manchen Fällen ist auch der Zündpunkt zu berücksichtigen.
7. Der Säuregehalt.
8. Die Löslichkeit.
9. Der Harzölgehalt bei raffinirten Oelen.

1. Aussehen. Alle Oele sollen bei Zimmertemperatur (nicht unter 17°) auf Klarheit und Durchsichtigkeit beurtheilt werden. Dunkle Oele werden durch Ablaufenlassen an einer reinen Glasplatte geprüft.

2. Spec. Gewicht. Dasselbe wird mit amtlich geaichten Aräometern bei der Temperatur von + 15° bestimmt. Die Aräometer sind zeitweise im Wasser von + 4° zu controliren, worin sie bis zur Marke Eins einsinken müssen. Für besondere (genauere) Bestimmungen erfolgt die Messung in Pyknometern.

3. Consistenz. In ein 20 mm weites Reagensglas wird das Oel 30 mm hoch eingefüllt, und sodann durch 1 Stunde im Wasserbad auf + 15° erhalten. Bei dem darauffolgenden Umkehren des Reagensglases erscheint das Oel entweder als „dünnflüssig“ oder als „zähflüssig“ oder, wenn es nach 2 Minuten noch nicht fliesst, als „nicht fliessend“ oder „salbenartig“. — In besonderen Fällen kann auch noch ausserdem eine, im kochenden Wasser durch 10 Minuten vorgewärmte und dann erst wieder erkaltete Probe ähnlich beurtheilt werden.

4. Viscosität. Die Bestimmung erfolgt mit dem geaichten Engler'schen Viscosimeter. Das letztere muss für Wasser von + 20° eine Ausflusszeit von 50 bis 52 Secunden für 200 cc ergeben und muss dessen Ausflussröhrchen vor und nach jedem Versuche auf Verunreinigungen untersucht werden (insbesondere auf Fasern). — Als Versuchstemperaturen haben zu gelten: 1. Für Oele, welche bei gewöhnlicher Temperatur zur praktischen Anwendung gelangen, 20°. 2. Für Oele, welche bei höheren Temperaturen Verwendung finden, je nach den Verhältnissen 50° und 100°, ausnahmsweise auch noch 150°. Für genauere Untersuchungen ist die Viscositätscurve in Intervallen von 10 zu 10° zu bestimmen. — Grobe Verunreinigungen werden durch ein Sieb von $^1/_2$ mm Maschenweite entfernt. Dabei ist höchstens ein ganz gelindes Erwärmen zulässig. Der Rückstand ist zu beschreiben. Bei wasserhaltigen Oelen soll eine Controlprobe mit dem ge-

trockneten Oele ausgeführt werden. Die Trocknung geschieht durch Schütteln mit geschmolzenem Chlorcalcium und Filtriren durch ein trockenes Faltenfilter. Ausnahmsweise kann man das wasserhaltige Oel zur Controle auch durch vorsichtiges Erhitzen im Sandbade und offener Schale bis eine ruhige Oberfläche (bei höchstens 110°) vorhanden ist, entwässern.

5. Verhalten in der Kälte. Für Oele, welche der Winterkälte im Gebrauche ausgesetzt sind, erfolgt die Prüfung wie nachstehend: Das Oel wird in ein 20 mm weites, dünnwandiges Reagensglas 30 mm hoch eingefüllt, ein Thermometer mit cylindrischem Quecksilberkörper hineingesenkt und langsam in einer Kältemischung abgekühlt. Jene Temperatur, bei welcher sich das Oel bei einer Neigung des Reagensglases nicht mehr bewegt, wird als Stockpunkt festgestellt. — Zur Feststellung der Kältebeständigkeit bei einer gewünschten Minimaltemperatur wird eine Salzlösung, deren Gefrierpunkt dieser Minimaltemperatur entspricht, zunächst in einem Bade von zerstossenem und mit Kochsalz gemischtem Eis, einer Abkühlung bis zur betreffenden Temperatur unterzogen. Erst dann wird ein 20 mm weites, 30 mm hoch mit dem Oele gefülltes Reagensglas in die Lösung eingesenkt und 1 Stunde lang der gewünschten Minimaltemperatur, bei welcher das Oel noch flüssig bleiben soll, ausgesetzt. Sodann wird die Consistenz des erkalteten Oeles wie unter 3. beobachtet und beschrieben. Als Salzlösungen, welche ein für allemal vorbereitet und immer wieder benutzt werden können, dienen:

Gefrierpunkt	Die Lösung enthält in 100 Th. Wasser
— 3°	13 Th. Kalisalpeter
— 5°	13 „ „ + 3,3 Th. Kochsalz
— 10°	22,5 „ Chlorkalium
— 15°	25 „ Chlorammonium.

Mechanisch verunreinigte oder wasserhaltige Oele sind in einer Controlprobe wie unter 4. zu behandeln. — Für sehr genaue Bestimmungen empfiehlt sich die U-Rohr-Methode nach Dr. Holde.

6. Flammpunkt. Die Bestimmung erfolgt in einem offenen Porzellantiegel von etwa 65 mm Weite und 40 mm Höhe, wie beispielsweise in einem Berliner Porzellantiegel Nr. 3. Der Tiegel wird in ein flaches Sandbad (Eisenblechschale) von etwa 150 mm Durchmesser derart eingesenkt, dass der Sand bis zur Hälfte des Tiegels reicht. Das zu prüfende Oel wird in den Tiegel bis zur Höhe von 1 cm unter dem oberen Tiegelrande eingefüllt und ein Thermometer derart eingehängt, dass sich die Kugel in der Mitte des Tiegels befindet und beiläufig bis zur halben Höhe der Oelfüllung in die letztere eintaucht. Als Zündflamme dient am besten eine etwa 3 mm lange Löthrohrflamme, in Ermangelung dieser irgend ein Dochtlampenflämmchen gleicher Grösse. Die Prüfung erfolgt durch zeitweise kurze Näherung dieses Flämmchens an die Flüssigkeitsoberfläche bis nahezu zur Berührung. Die Prüfung wird stets begonnen, wenn das Oel eine Temperatur angenommen hat, welche höchstens 20° unter der vorgeschriebenen Temperatur beträgt und ist von 2 zu 2° zu wiederholen, bis die charakteristische Entflammungserscheinung eintritt. Bei dem Versuche ist Zugluft entschieden zu vermeiden und empfiehlt sich unter Umständen eine Zug-Schutzvorrichtung. Das Erwärmen des Oeles muss allmählich vorgenommen werden und empfiehlt sich, nicht mehr als 6° pro Minute in der Temperatur vorzuschreiten. Controlbestimmungen müssen stets mit einer frischen Oelprobe gemacht werden. Von der Bestimmung des Zündpunktes (Brennpunktes) ist im Allgemeinen abzusehen. Nur wenn der Zündpunkt besonders hoch über dem Flammpunkte liegt, ist seine Bestimmung analog derjenigen des Flammpunktes vorzunehmen. — Für sehr genaue Bestimmungen des Flammpunktes empfiehlt sich der Pensky-Martens'sche Apparat.

7. Freie Säure. Zur Bestimmung derselben ist das Titriren des mit absolutem Alkohol in einem Scheidetrichter ausgeschüttelten Oeles mit $^1/_{10}$ Normallauge und Phenolphtaleïn anzuwenden und soll das Resultat in Procenten SO_3

(Schwefelsäureanhydrid) ausgedrückt werden. Der verwendete Alkohol ist auf seinen Säuregehalt vorher zu prüfen.

8. Löslichkeit (Asphaltgehalt). Bei hellen Oelen entfällt die Prüfung. Bei dunklen Oelen erfolgt die Prüfung mit dem 40fachen Volumen Petroleumbenzin von 0,69 bis 0,71 Dichte und mit Benzol. Im ersteren Lösungsmittel darf nach 24stündigem Stehen im Dunkeln kein nennenswerther Rückstand verbleiben, im letzteren keiner. Die Untersuchung erfolgt nach der Filtration durch ein trockenes Filter.

9. Harzölgehalt bei raffinirten Oelen. 5 cc Oel werden mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure von der Dichte 1,62 stark geschüttelt. In der Ruhe darf die Säureschichte nicht roth und nicht sehr dunkel gefärbt erscheinen.

Das Algenwachs und sein Zusammenhang mit dem Erdöle besprechen G. Krämer und A. Spilker (Ber. deutsch. 1902, 1212).

Fettsäuren, Seife, Glycerin.

Zur Herstellung eiweisshaltiger Seife werden nach O. Heller (D. R. P. Nr. 134 933) Eiweiss und Eidotter entweder zusammen oder jedes für sich so lange mit Methyl- oder Aethylalkohol versetzt, bis ein dicker krümliger Brei entsteht, welcher nach mechanischer Entfernung des Alkohols mit wasserfreiem Wollfett oder Vaselin zu einer gleichmässigen Salbe verrührt und der neutralen Grundseife zugesetzt wird.

Seifenkochapparat. Nach P. Karutz (D. R. P. Nr. 135 019) ist in dem Kochkessel eine conische Mischschnecke innerhalb eines conischen Mantels angeordnet. Die untere Oeffnung dieses conischen Mantels ist von einem ringförmigen Siebboden umgeben, zum Zweck, der durch die Bewegung der Mischschnecke nach unten gepressten Seifenmasse den Rückweg durch den Siebboden hindurch zwischen der conischen Mantelfläche und der Wand des Kochgefässes nach oben zu gestatten.

Verfahren zur Herstellung von Petroleumseife. Nach J. F. Kammerer (D. R. P. Nr. 129 303) wird während oder nach der Verseifung das Petroleum im Gemisch mit Vaselinöl der Seifenmasse durch Kneten oder Rühren einverleibt. Durch den Zusatz von Vaselinöl wird der Geruch des Petroleums verdeckt und ausserdem wegen seiner grösseren Consistenz eine festere Seife erzielt.

Waschen mit Seife und Natriumsuperoxyd in Pastillenform. Nach F. Moll (D. R. P. Nr. 134 232) gelangt das Natriumsuperoxyd nicht als Pulver, sondern mit oder ohne Zusatz von Salzen, wie Kochsalz oder Natriumsulfat in Pastillenform gepresst zur Anwendung. Dies bietet den Vortheil, dass das stark ätzende Natriumsuperoxyd nicht beim Eintragen in die Waschflüssigkeit durch Verstäuben in die Luft gelangen kann, ferner, dass es wegen der Dichtigkeit der Pastillenmasse dem Wasserdampf und der Kohlensäure der Luft besser widersteht, nicht durch Entzündung von feuchten Wäschestücken feuergefährlich

werden kann, und dass es sich ohne Entwickelung von Sauerstoff im Wasser löst.

Zur Umwandlung von Oelsäure in feste Fettsäuren fügt man nach P. Magnier, P. A. Brangier und C. Tissier (D. R. P. Nr. 126 446) dem flüssigen Fett nach und nach in kleinen Portionen höchst concentrirte Schwefelsäure hinzu, indem man darauf achtet, dass die Temperatur sich nicht merklich erhöht. Alsdann wird das so erhaltene Product in die 5- bis 6fache Gewichtsmenge Wasser eingeschüttet, so dass eine Emulsion entsteht, welche man in den Autoclaven einführt. Dieser muss einen Druck von 4 bis 5 Atm. aushalten und mit geeignet angeordneten Elektroden versehen sein, um den Inhalt der Elektrolyse unterwerfen zu können. Nach Schluss des Autoclaven erhitzt man den Inhalt desselben, bis der Druck auf 3 bis 5 Atm. steigt und lässt dann durch die Masse einen elektrischen Strom hindurchgehen, der genügend stark ist, das Wasser zu zersetzen. Nach Verlauf einer gewissen Zeit, welche je nach der Natur der zu behandelnden Fettkörper verschieden ist, ist die Verseifung vollendet, die Fettsäure schwimmt an der Oberfläche, das Glycerin und die Schwefelsäure verbleiben in der Mutterlauge. — Wenn Oelsäure zur Verwendung gekommen war, sei es, dass dieselbe allein oder als Lösungsmittel hinzugesetzt wurde oder durch die Verseifung entstanden war, so ist dieselbe ganz oder zum weitaus grössten Theil in feste Fettsäure übergeführt. Nach Beendigung der Operation wird der Inhalt der Apparate entleert; die Fettsäuren werden wie bei der Stearinfabrikation verarbeitet, ebenso die Mutterlauge, zwecks Gewinnung von Glycerin.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 132 223) wurde festgestellt, dass, wenn man nicht in der Wärme arbeitet, der Schwefelsäurezusatz bis auf etwa 6 Proc. reducirt werden kann. Zu diesem Zweck wird die Mischung der Schwefelsäure mit den im flüssigen Zustand befindlichen Fettkörpern bei ungefähr 80° vorgenommen und dabei die Schwefelsäure in kleinen Portionen zugesetzt.

Seifenwirkung. Nach C. Stiepel (Seifenf. 21, 1133) erleiden die Alkalisalze der eigentlichen Fettsäuren bis mit denen der Pelargonsäure keine Zersetzung durch Wasser (1 g Fettsäure, 500 cc Wasser), die Hydrolyse beginnt vielmehr erst beim caprinsauren Natrium. Von hier ab nimmt die Geschwindigkeit und Vollständigkeit der hydrolytischen Zersetzung schnell zu und macht beim palmitin- und stearinsauren Natrium fast 50 Proc. aus. Die bei dieser Zersetzung entstehenden sauren fettsauren Alkalien sind unlöslich und haben keinerlei Seifeneigenschaft. Die Untersuchung der Seifen aus Fetten von bekannter Zusammensetzung bestätigte die mit den fettsauren Alkalien gemachten Erfahrungen. Eine gute neutrale Cocosseife wird nur wenig durch Wasser zersetzt, macht letzteres also nur wenig alkalisch und kann daher auf die Haut kaum nachtheilig wirken. Dabei besitzt die kaum dissociirte Cocosseife doch vollständige Seifenwirkung; ja wenn man die Fettsäuren des Cocosöls in Wasser genau mit der äquivalenten Menge Alkali neutralisirt, erhält man

Lösungen mit allen Eigenschaften einer Seifenlösung. Somit sind Seifenwirkung und Alkali-Abspaltung nicht unzertrennlich, die Seife kann vielmehr ohne hydrolytische Zersetzung reinigend wirken. Erleidet sie diese Spaltung, so kommt der entstehenden Lauge natürlich ebenfalls reinigende Wirkung zu; jedoch wird die entsprechende Menge Seife wegen Uebergangs in saure Seife unwirksam. — Die Seifenwirkung ist als rein physikalische Eigenschaft einer Anzahl verschiedener Stoffe anzusehen, nämlich der eigentlichen Seifen, der Harzseifen, der Saponinsubstanzen u. s. w. Gemeinschaftliche Eigenschaft dieser Stoffe ist das Schäumen mit Wasser, die stark benetzende Eigenschaft ihrer Lösungen und deren Fähigkeit, mit Fetten und Fettsäuren Emulsionen zu bilden; endlich verhindern die Lösungen das erneute Absitzen indifferenter Stoffe auf dem zu reinigenden Gegenstande.

Autoclavenverseifung. Nach C. Stiepel (Seifenf. 22, 231) entstehen zunächst in Wasser unlösliche Seifen, die sich aber im unverseiften Fette auflösen. Hierdurch wird Emulsionsbildung und also die Berührung des Fettes mit dem Wasser begünstigt. Die Massen im Autoclaven tragen während des Processes sauren Charakter; die im fertigen Producte enthaltenen Seifen sind neutral. Man muss also dem Zusatz an basischem Oxyd die emulgirende Wirkung, dem Wasser allein aber die zersetzende zuschreiben. Bei Anwendung von Aetzalkalien entstehen lösliche Seifen, die hydrolytische Spaltung erleiden; das frei werdende Alkali verseift dann von Neuem Fett u. s. w. Die Reaction wird in beiden Fällen durch Temperatursteigerung begünstigt.

Verseifungsverfahren. P. Pollatschek (Chemzg. 1902, 228) nahm zum ersten Sude 800 *l* 36grädige Natronlauge und 490 k Cottonöl, sowie 2010 k Palmkernöl. Zur Abrichtung der Seife brauchte er noch 450 k Lauge. Durch Zusatz von 50 k Kochsalz schied er die Kernseife aus. Nachdem der Kessel einen Tag zugedeckt gestanden hatte, wurde die Seife in die Formen geschöpft. Zu dem im Kessel zurückbleibenden Seifenleim setzte er eine Trommel Aetznatron (Nettogewicht 330 k) zu. Bei langsamem Umrühren erfolgte schnelle Auflösung, und der Leim schied sich rasch in Kern und Unterlauge. Nun war der Kessel zum zweiten Sude vorbereitet, und es wurden 380 k Cottonöl und sodann 1500 k Palmkernöl in den Kessel gebracht und verseift. Zur Abscheidung der Kernseife waren nur 20 k Salz nöthig. Dies wurde nun noch 5mal wiederholt. Die Seifenausbeute war befriedigend, es wurde aber zu wenig Glycerin erhalten.

Zur Gewinnung von Fettsäure und Glycerin durch Spalten der Fette im Autoclaven empfiehlt B. Lach (Seifenztg. 1902) das Arbeiten unter Zusatz von 0,5 bis 1 Proc. MgO unter 12 Atm. Druck. Sind Fett, Wasser und Magnesia in den Autoclaven gebracht, so lässt man zunächst bei geöffnetem Lufthahn so lange Wasserdampf einströmen, bis die Luft verdrängt ist. Nun schliesst man den Hahn und stellt durch nachströmenden Dampf den gewünschten Druck her. Jetzt wird

ein Auspuffhähnchen geöffnet, damit man den Dampf fortgesetzt nachströmen lassen kann, ohne dass der Druck höher steigt. Der Dampf besorgt nämlich das Vermischen und Durchrühren der Massen. Nach 4 bis 5 Stunden lässt man den Autoclaveninhalt in ein Ausblasereservoir ab, von wo das Glycerinwasser nach einiger Ruhe ins Klärreservoir, die Fettsäuren ins Zersetzungsgefäss gelangen. In letzterem werden sie mit offenem Dampf gekocht und mit verdünnter Schwefelsäure von der Magnesia befreit. Die abgeschiedenen Säuren sind sofort für die Seifenfabrikation fertig. — Das Glycerinwasser (5 bis 6° Bé.) wird kochend gemacht und durch Kalkmilch von gelösten Fettsäuren befreit, nach der Klärung dann in Vacuumapparaten auf 28° Bé. concentrirt. Es ist jetzt Saponificat-Rohglycerin und wird in Raffinerien auf industrielles, Dynamit- oder chemisch reines Glycerin verarbeitet. Das industrielle Glycerin erhält man durch Entfärbung des 28grädigen Rohglycerins. Für Gewinnung der beiden anderen Sorten muss Destillation stattfinden. Diese geschieht mit überhitztem Wasserdampf oder besser im Vacuum oder endlich in Apparaten ähnlich denen der Spiritusindustrie (Blase mit Colonne). Die Blase besteht oft aus Schmiedeisen; Helm, Colonne und Vorlagen sind aus Kupfer.

Verfahren zur Herstellung von Acidylderivaten aromatischer Basen und von wasserfreiem Glycerin von O. Liebreich (D. R. P. Nr. 136 274) ist dadurch gekennzeichnet, dass Fette und bez. oder Oele mit aromatischen Basen erhitzt werden. Als aromatische Basen kommen in Betracht: 1. Anilin, 2. Basen der Naphtalinreihe, 3. Aromatische Diamine, 4. Monoalkylderivate der unter 1. bis 3. genannten Basen, 5. Homologe der unter 1. bis 3. genannten Basen und deren Monoalkylderivate. — Anstatt die Fette und Oele mit den fertigen Basen zusammenzubringen, um durch Einwirkung dieser Stoffe auf einander die Acidylderivate der aromatischen Basen und wasserfreies Glycerin zu erhalten, kann man auch unter Umständen Reagentien zur Einwirkung auf die Fette und Oele bringen, aus welchen sich die aromatischen Basen erst bilden. So kann man etwa an Stelle von freien Basen Gemische von Salzen mit äquivalenten Mengen Alkali, z. B. an Stelle von Anilin ein Gemisch äquivalenter Mengen salzsauren Anilins und Aetzkalk benutzen. — Bei der Ausführung des Verfahrens erhitzt man die betreffenden Fette oder Oele mit aromatischen Basen unter Druck bis auf etwa 200°. Dabei treten die Säurereste der Fette aus deren Molecül in das der Base ein. Da bei dieser Art der Verseifung kein Wasser zugegen ist oder frei wird, ist das entstehende Glycerin wasserfrei. Die erforderliche Einwirkungsdauer der aromatischen Basen auf die Fette bez. Oele oder auf Fett- und Oelgemische beträgt etwa 20 Stunden. Die Trennung der Reactionsproducte von überschüssigem Anilin u. s. w. und von einander erfolgt zweckmässig in bekannter Weise durch fractionirte Destillation im Vacuum oder durch Krystallisation. Auch lassen sich auf diese Weise die in ihren Eigenschaften bekannten einzelnen Acidylderivate (Stearinanilid, Palmitinanilid u. s. w.) gewinnen

bez. von einander trennen. Die bei dem Verfahren sich ergebenden Ausbeuten betragen 50 Proc. und mehr der theoretisch berechneten. — Die Durchführung des Verfahrens gestaltet sich beispielsweise wie folgt: 1. Erhitzt man Rindstalg mit Anilin, so vollzieht sich der Process nach folgender Formel:

$$C_3H_5\begin{cases}O.CO.R\\O.CO.R\\O.CO.R\end{cases} + 3C_6H_5.NH_2 = C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + 3C_6H_5.NH.CO.R,$$

worin R für Stearin = $C_{17}H_{35}$, für Palmitin = $C_{15}H_{31}$ ist. Aus 100 g Presstalg und 33 g Anilin werden neben dem Ueberschuss an Anilin erhalten: etwa 9 g Glycerin, 54 g destillirte Fettsäureanilide und ein ebenfalls noch zum grossen Theile aus solchen bestehender Rückstand. Das entstehende Gemisch von Acidylderivaten des Anilins bildet eine strahlig-krystallinische Masse, die bei 74 bis 75° schmilzt. Aehnliche Ergebnisse wurden gemäss den folgenden Beispielen erzielt: 2. 60 g Rüböl (roh) werden im Autoclaven mit 21 g Anilin etwa 20 Stunden auf 210° erhitzt. — 3. 50 g Baumwollensamenöl werden mit 18 g Anilin 20 Stunden auf 210° im Autoclaven erhitzt. — 4. 100 g Olivenöl werden mit 34 g Anilin im Autoclaven 18 Stunden auf 200° erhitzt. — 5. 25 g Rüböl + 8,5 Benzidin 18 Stunden im Autoclaven auf 200° erhitzt. — 6. 25 g Baumwollensamenöl + 8,5 Benzidin 18 Stunden im Autoclaven auf 200° erhitzt.

Arsenhaltiges Glycerin kommt nach J. Bougault (J. pharm. 15, 527) oft vor.

Destillation von Fettsäuren. Nach F. Kassler (Chem. Rev. 9, 48) verhalten sich die Fettsäuren bei der Destillation verschieden, was wahrscheinlich auf das Mengenverhältniss zwischen Stearin- und Palmitinsäure zurückzuführen ist. Wo diese beiden Säuren ungefähr in gleicher Menge vorhanden sind (Presstalg, Knochenfett), da steigt der Titer der abdestillirten Säure allmählich. Es geht die Oelsäure hauptsächlich mit den ersten Destillaten über. Wo die Stearinsäure nur 10 bis 20 Proc. der Fettsäuren ausmacht (Palmöl), ist das Verhältniss umgekehrt: der Titer fällt im Verlauf der Arbeit, denn es geht zuerst Palmitin- und Oelsäure, dann ein Gemisch von Stearin- und Palmitinsäure mit Oelsäure über, und solche Gemische fester Fettsäuren schmelzen niedriger als jede einzelne für sich. Bei den Fettsäuren aus Pflanzentalg steigt der Titer (Erstarrungspunkt) etwas, jedoch unbedeutend und unregelmässig; hier sind eben nur Palmitin- und Oelsäure vorhanden. Ferner steigt der Erstarrungspunkt der destillirten Fettsäuren gegenüber den rohen stets etwas, während gleichzeitig der Oelsäuregehalt sinkt; es entstehen Oxystearin- und feste Isoölsäure. Endlich sind stets die letzten Destillate am reichsten an Oelsäure.

Ausheber an Kerzengiessmaschinen von C. Rübsam (D. R. P. Nr. 130 176).

Firnisse, Anstriche.

Zur Herstellung heller Lacke werden nach M. Winkelmann (D. R. P. Nr. 129 677) Hartharze in fetten Säuren (Palmitinsäure, Stearinsäure u. s. w.) durch Erhitzen gelöst und die Säuren sodann im Vacuum event. unter Durchleiten von Wasserdämpfen wieder abgetrieben. Durch diese Vorbehandlung sollen die Hartharze die Eigenschaft erlangen, in den Lacklösungsmitteln vollkommen löslich zu werden, ohne dass die bisher übliche Schmelze nöthig wäre.

Herstellung eines Leinöl- und Firnissersatzstoffs für Linoleum, Wachs- und Oeltuch, Lackfirnisse, Anstrichmassen und Glaserkitt. Nach J. Hertkorn (D. R. P. Nr. 129 809) werden Fischöle oder Thrane, die einer vorangehenden Bleichung unterworfen werden können, auf — 3° bis — 25° unter gleichzeitiger Bewegung der Oele abgekühlt, worauf die festen Abscheidungen von den flüssig gebliebenen Oelen durch Abfiltriren, Ausschleudern oder Auspressen bei niedrigen Temperaturgraden getrennt werden.

Herstellung eines Ersatzmittels für Firniss. Nach S. Ammundsen (D. R. P. Nr. 129 037) wird Caseïn mit Seifenlösung und gelöschtem Kalk gemischt, die Mischung nach dem Durchkneten mit Terpentinöl versetzt und darauf mit Wasser bis zu beliebiger Consistenz verdünnt.

Herstellung eines Schutzüberzuges auf Metallflächen. Nach The Coleman international ship and pile Coppering Company (D. R. P. Nr. 128 786) wird auf die mit einem Klebstoffe überzogene Metallfläche ein aus vegetabilischen, mineralischen oder Gemischen dieser Stoffe bestehendes Isolirmittel und auf dieses abermals ein Klebstoff aufgebracht, worauf in die gebildete Schicht zerkleinertes Kupfer eingebettet wird.

Herstellung eines Anstrichmittels. Nach F. Winkler (D. R. P. Nr. 129 166) werden die bei der Schwefelsäurebehandlung der Mineralöle sich ergebenden sog. Brandharze zunächst von noch anhaftender Schwefelsäure befreit und sodann hohen Temperaturen ausgesetzt, bis eine völlig feste Masse entsteht. Die festen Producte werden sodann in geeigneten Lösungsmitteln gelöst.

Um alkalihaltiges Wasserglas für Anstrichzwecke geeignet zu machen, wird nach J. N. Zeitler (D. R. P. Nr. 131 542) zur Absättigung des freien Alkalis in die Wasserglaslösung Kohlensäure eingeleitet.

Vorbereitung von schweren Theerölen für Imprägnir-, Conservir- und Desinfectionszwecke. Nach H. Nördlinger (D. R. P. Nr. 129 167) werden die Theeröle mit alkoholischen Lösungen von Kupfersalzen versetzt. Ferner sollen den Theerölen alkoholische Lösungen von Quecksilber-, Silber-, Zink- oder Cadmiumnitrat, Quecksilber-, Zink- oder Cadmiumacetat, Aluminium-, Quecksilber-, Zink- oder Cadmiumchlorid oder Zinnchlorid einverleibt

werden. — Zur Vorbereitung von schweren Theerölen für Imprägnir-, Conservir- und Desinfectionszwecke werden schwere Theeröle mit wasserlöslichen Kupfersalzen oder deren wässerigen oder alkoholischen Lösungen vermischt, worauf die etwa gebildete wässerige Schicht abgeschieden wird. Durch diese Behandlung soll die antiseptische Wirkung und die Viscosität der Theeröle erhöht und deren Geruch und Farbe verbessert werden.

Herstellung eines Grundirungsmittels für Kunstdruck. Nach J. Spear (D. R. P. Nr. 130 682) wird zu einer Lösung von Campher in absolutem Alkohol oder concentrirter Essigsäure Wasser so lange zugegeben, bis eine milchige Emulsion entsteht. Die erhaltene Emulsion wird mit einer wässerigen Albuminlösung und mit geringen Mengen eines ätherischen Oeles vermischt.

Verfahren zur Herstellung einer flüssigen Wachspolitur. Nach J. Lorenz (D. R. P. Nr. 132 216) wird ein durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen Carnaubawachs, Japanwachs und Paraffin oder von Carnaubawachs, Ceresin, Paraffin und Stearin erhaltenes Gemisch pulverisirt und alsdann in Spiritus oder Terpentinöl kalt gelöst.

Herstellung von pechartigen Körpern. Nach E. Trainer (D. R. P. Nr. 134 109) werden Torf, Braunkohle, fette Steinkohle, Holz u. s. w. für sich oder in beliebigen Gemischen mit Theer unter Erhitzung und Druck behandelt. Event. werden die entstehenden flüchtigen Producte nach beendeter Reaction abdestillirt.

Nach dem Zusatz (D. R. P. Nr. 137 001) werden Kohlenhydrate, Leim, Eiweissstoffe, Fette und Oele bez. Gemische dieser Körper mit Theer unter Erhitzung und Druck behandelt.

Ersatzmittel für harte Harze aus Colophonium. Nach E. Schaal (D. R. P. Nr. 128 034) werden das in dünner Schicht ausgebreitete gepulverte Colophonium bez. dessen Metalloxyd- oder esterartige Verbindungen auf eine unter dem jeweiligen Schmelzpunkt der betreffenden Harzkörper liegende Temperatur erhitzt und durch Behandlung mit Sauerstoff jeglicher Modification in höher schmelzende Producte übergeführt.

Schwefelhaltige Harze werden nach Chemische Fabrik Gross-Weissandt (D. R. P. Nr. 126 966) durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Colophonium erhalten.

Siebenbürgische Resina Pini von Picea vulgaris besteht nach A. Tschirch und M. Koch (Arch. Pharm. 1902, 272) aus

Sodalöslicher Theil 52 Proc.	An Ammoncarbonat gehend:	
	Picipimarinsäure $C_{12}H_{20}O_2$	3 Proc.
	An Natriumcarbonat gehend:	
	Picea-Pimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$	2 „
	α- und β-Picipimarolsäure $C_{18}H_{28}O_2$	47 „
Sodaunlöslicher Theil 45 Proc.	Aetherisches Oel	30 „
	Resen $C_{19}H_{30}O$	15 „
	Spuren Bitterstoff (Bernsteinsäure), Farbstoff, Wasser und verunreinigende Substanzen	3 „

Das Harz von Pinus palustris untersuchten A. Tschirch und F. Koritschoner (Arch. Pharm. 1902, 568). Es besteht aus:

I. Freien Harzsäuren.
 1. Durch Ausschütteln mit Ammoniumcarbonat erhält man die Palabieninsäure $C_{13}H_{20}O_2$.
 2. Durch Ausschütteln mit Natriumcarbonat erhält man:
  a) Palabietinsäure $C_{20}H_{30}O_2$ (Krystalle).
  b) α- und β-Palabietinolsäure $C_{16}H_{24}O_2$.
 Beide sind amorph und lassen sich durch die verschiedene Löslichkeit ihres Bleisalzes trennen.
II. Resen. Dasselbe war nicht in analysenreinem Zustand zu erhalten.
III. Aetherischem Oel.
IV. Bitterstoff, verunreinigende Substanzen und Wasser.

In 100 Th. des Harzes sind enthalten:

Sodalöslicher Theil.	An Ammoncarbonat gehend $C_{13}H_{20}O_2$	5 Proc.
	An Natriumcarbonat gehend $C_{20}H_{30}O_2$ . .	6 bis 7 „
	α- und β-Palabietinolsäure $C_{16}H_{24}O_2$ . .	53 „ 57 „
Sodaunlöslicher Theil.	Aetherisches Oel	20 „ 22 „
	Resen	10 „
Bitterstoff, verunreinigende Substanzen und Wasser	. . .	2 „ 3 „

Russisches weisses Pech untersuchten dieselben (Arch. Pharm. 1902, 584). Es besteht aus:

I. Freien Harzsäuren, von denen eine krystallinisch, die anderen amorph sind. Durch die Ausschüttelungen mit Ammoniumcarbonat erhielt man die amorphe Beljiabieninsäure $C_{13}H_{20}O_2$. Durch die Ausschüttelungen mit Natriumcarbonat erhielt man 3 Säuren:
 1. Die krystallisirende Beljiabietinsäure $C_{20}H_{30}O_2$.
 2. Die α- und β-Beljiabietinolsäure, welche nur durch ihr Verhalten gegen Bleiacetat differiren. Beiden kommt die Formel $C_{16}H_{24}O_2$ zu.
II. Einem Resen, Beljoresen, von der Formel $C_{31}H_{36}O$.
III. Einem ätherischen Oel.
IV. Spuren Bitterstoff, Farbstoff, Wasser und verunreinigenden Substanzen.

Sämmtliche Säuren gaben neben Säurezahlen auch Verseifungszahlen. — Die procentische Zusammensetzung des von den Pflanzenresten befreiten Harzes ist etwa folgende:

Sodalöslicher Theil.	An Ammoncarbonat gehend:	
	Beljiabieninsäure $C_{13}H_{20}O_2$	4 bis 5 Proc.
	An Natriumcarbonat gehend:	
	Beljiabietinsäure $C_{20}H_{30}O_2$	2,5 „ 3 „
	α- und β-Beljiabietinolsäure $C_{16}H_{24}O_2$ . .	42 „ 50 „
Sodaunlöslicher Theil.	Aetherisches Oel	20 „ 30 „
	Beljoresen $C_{31}H_{36}O$	15 „ 18 „
Bitterstoff, Farbstoff, Wasser, verunreinigende Substanz	. .	1 „ 2 „

Oxydirte Oele untersuchte J. Lewkowitsch (Chem. Rev. 1902, Sonderabdr.). Von den mitgetheilten Analysen seien folgende über geblasene Oele angegeben:

	Säurezahl	Verseif. Zahl	Jodzahl	Gesammt-lösl. Säuren	Unverseif-bares	Oxy-Säuren	Hehner-Zahl	Acetyl-Zahl		Verseif. Zahl d. acetyl. Oeles	Wahre Verseif. Zahl × 0,55
								Scheinbare	Wahre		
	mg KOH	mg KOH	Proc.	mg KOH	Proc.	Proc.		mg KOH	mg KOH	mg KOH	
Ravison Rüböl . .	10,47	198,31	72,66	35,89	1,23	21,22	83,52	88,37	52,93	243,2	29,11
Ostindisches Rüböl	13,25	215,57	61,92	56,26	0,93	20,74	82,18	102,87	46,61	253,33	25,63
Cottonöl	9,41	224,59	65,74	46,49	1,37	29,39	82,59	110,73	64,29	273,30	35,36
Festes Leinöl (Linoleum-Masse)	*	287,47	52,2	136,9	1,33	53,01	53,92	—	—	367,75	—
Maisöl	7,33	208,63	90,7	49,13	2,28	31,93	82,34	113,16	63,37	268,75	34,85

R o s t s c h u t z f a r b e n untersuchte L. E. A n d é s (Z. angew. 1902, 26). Darnach besitzen weder einmalige Anstriche mit Leinöl, noch mit Leinölfirniss, noch mit Holzöl und weder ein Spirituslack, noch eine hauptsächlich aus Dammarlack bestehende Emailfarbe so viel Widerstandsfähigkeit, um dem Eisen Schutz gegen Rost zu bieten. Ein guter Leinölfirniss und ein möglichst indifferenter Farbkörper müssen eine entsprechend haltbare Farbe liefern. Die W a s s e r p r o b e n wurden in der Weise ausgeführt, dass die mit den verschiedenen Rostschutzfarben gestrichenen Eisenblechplatten in mit Wiener Hochquellenwasser gefüllte Batteriegläser eingestellt und in Zimmertemperatur während der angegebenen Zeiträume aufbewahrt und beobachtet wurden. Es ist zwar bekannt, dass Anstrichfarben auf Basis von trocknenden Oelen auf Eisen unter Wasser nicht den gewünschten Schutz gegen Rost und andere Beeinflussungen geben; allein nichtsdestoweniger werden noch vielfach derartige Producte als unter allen Verhältnissen rostschützend in Verkehr gebracht, und es fehlte bis jetzt an Versuchen, die deutlich auf die Unhaltbarkeit der Oelfarben hinweisen. Mit den nachfolgend verzeichneten Versuchsergebnissen ist nun eine Basis geschaffen, auf der jeder mittels trocknenden Oelen bereiteten Anstrichfarbe (mit alleiniger Ausnahme von Bleimennige) jede rostschützende Eigenschaft abgesprochen werden kann. Diese Versuche haben unzweifelhaft dargethan, dass mit solchen selbst in ruhig stehendem Wasser ein haltbarer Anstrich auf Eisen nicht zu erzielen ist, dass vielmehr nur Lösungen von Harzen in flüchtigen Lösungsmitteln, die sich wieder im Wetter als völlig unbrauchbar erwiesen haben, den Anforderungen entsprechen. Es macht keinen oder doch nur einen sehr geringen Unterschied, ob die Anstriche einige Tage, Monate oder selbst einige Jahre alt sind — die Zerstörungen der Anstriche machen sich unter der Einwirkung des Wassers auf Eisen unter allen Umständen geltend, ganz gleichgültig, welcher Farbekörper in der Farbe enthalten ist. Wenn aber in stehendem Wasser schon die Oelfarbenanstriche sich als absolut unhaltbar erwiesen haben, um wie viel schneller müssen solche auf Eisen in fliessendem oder sonst in Bewegung

befindlichem Wasser zerstört werden, wo bei Fahrzeugen eine doppelte Reibung, einerseits durch das bewegte Wasser, andererseits durch das sich bewegende Fahrzeug in Wirksamkeit tritt. Die bei den Versuchen gemachten Beobachtungen wurden genau in den nachfolgenden Tabellen

Zahl und Art der Anstriche	Beobachtungen beim Liegen in Wasser	Dauer der Einwirkung
2 Th. 12 Std.-Firniss 1 Th. Terpentinöl, Bleiminium in Leinölfirniss, 4mal Zinksulfidweiss in gek. Leinölfirniss	Alle Schichten quellen stark auf, die oberste ganz pelzig, runzelig, die einzelnen Farbenlagen lassen sich von einander abziehen; Bleiminium bleibt unverändert. Der Luft ausgesetzt, erhärten die Anstriche wieder	14 Tage
12 Stunden-Leinölfirniss	In kleinen Bläschen aufgetrieben; Rostbildung an diesen Stellen	14 Tage
12 Stunden-Leinölfirniss, Zinksulfidweiss in gekochtem Leinölfirniss	Erweicht, quillt auf, lässt sich abheben, wird beim Trocknen wieder hart; unter der Decke Rostbildung nicht bemerkbar	14 Tage
12 Stunden-Leinölfirniss, Engl. Eisenglimmer mit Dr. Graf's ozon. Firniss. 3 Monate getrocknet	Kleine Bläschen, von denen aus nach kreuzweisem Durchschneiden mit einem Messer der Anstrich sich zusammenhängend und vollständig abheben liess	12 Tage
Manganfirniss	Schwach erweicht; keine Blasen	48 Stund.
	Blasig	7 Tage
	Firnissschicht weich, vollkommen blasig, leicht abhebbar; nur sehr schwache Rostbildung	31 Tage
4mal Zinksulfidweiss in gekochtem Leinölfirniss	Schwach erweicht, keine Blasen	48 Stund.
	Weich, die Pinselstriche stark aufgequollen, zwei Blasen	7 Tage
	An den Rändern blasig, einige grosse Blasen mehr nach der Mitte; Farbe sehr weich, gewissermaassen schwammig, lässt sich mit dem Messer von der Unterlage abheben; keine Rostbildung	31 Tage
Holzöl	Pelzartig mit vielen kleinen Bläschen, die von Wasser erfüllt sind; dieselben platzen durch Verdampfung des Wassers und die Platte ist mit einer Anzahl weisser Flecken versehen	48 Stund.
Bleimennige in Leinölfirniss	Tadellos	31 Tage
Manganfirniss	Pelzartige weiche Auftreibungen (Bläschen) des Firnisses; die Bläschen sind mit Wasser erfüllt, platzen durch verdunstendes Wasser, sinken ein und bilden eine Anzahl weisser Flecken. An den Rändern der Platte ist eine ziemlich breite Umrahmung von Rost und die dem Rande zunächst liegenden Bläschen sind mit rostigem Wasser erfüllt. Es macht diese Platte den Eindruck, als ob das Wasser an den Rändern der Platte sich Eingang verschafft hätte, nicht aber durch die Firnissschicht gedrungen wäre	28 Tage

Art und Zahl der Anstriche	Erscheinungen während und nach Beendigung des Einlegens in Salzwasser	Concentration	Dauer der Einwirkung	Bemerkungen
Heisser gekochter Leinölfirniss, Bleiminium in Firniss	Erweicht nur am oberen Rand, wo die Luft Zutritt hatte, und löst sich theilweise ab	700 H_2O 30 NaCl	14 Tage	
Heisser gekochter Leinölfirniss, Engelroth in ½ verdicktem Mineralöl, ½ Leinölfirniss	Aufgelöst, abwaschbar	700 H_2O 30 NaCl	14 Tage	
2 Th. 12-Stunden-Firniss 1 Th. Terpentinöl	Pelzig und blasig Mit Rostbildung	700 H_2O 30 NaCl	2 Tage	
	In grossen und kleinen mit Wasser erfüllte Blasen aufgezogen, starke Rostbildung	ebenso	7 Tage	
	Eisen unter dem blasig aufgetriebenen, aufgeweichten, leicht entfernbaren Firnissüberzug vollkommen rostig, d. h. es ist der Firnissüberzug rostig geworden und das Metall nach Entfernung desselben blank	ebenso	31 Tage	
Bleimennige in Leinölfirniss, 4mal Zinksulfid in gekochtem Leinölfirniss	Etwas erweicht, sonst jedoch vollkommen intact	700 H_2O 30 NaCl	2 Tage	
	Bleimennige zeigt an den Rändern kleine Bläschen, Anstrich weich, jedoch keine weitere Veränderung	ebenso	7 Tage	
	Oelfarbe weich, an den Rändern blasig, sonst aber noch vollkommen intact; auch hier ist ersichtlich, dass das Wasser von den Rändern aus zwischen Metall und Anstrich eingedrungen ist	ebenso	31 Tage	
Chemisch reines Bleiweiss in Leinölfirniss	Etwas erweicht, so dass mit dem Fingernagel verschiebbar; keine Auftreibungen, keine Roststellen	700 H_2O 30 NaCl	8 Tage	
12 Stunden-Firniss	Pelzig und weich mit einer Unzahl von Blasen ist die von der Unterlage losgelöste Firnissschicht bedeckt; Blasen mit Wasser erfüllt, die beim Trocknen zerplatzen und Rostbildung hervorrufen. Es scheint, als ob sich zwischen dem Metall und der Firnissdecke Wasser condensirt oder gebildet hat	700 H_2O 30 NaCl	8 Tage	Einmaliger Anstrich mit Bleiweiss - Oelfarbe widersteht bei 8tägiger Einwirkung dem Salzwasser, einmaliger Firniss-Anstrich hingegen nicht

verzeichnet. — Aus den Versuchen ist ersichtlich, dass selbst Anstriche, die ein halbes Jahr lang der Einwirkung des Wetters aus-

gesetzt waren und dann vier Jahre im geschlossenen Raume aufbewahrt wurden, sich kaum anders verhielten, als die wenige Tage oder einige Monate alten Anstriche, obwohl dieselben doch die Bezeichnung „hart geworden“ verdienen, wenn man hartwerden mit widerstandsfähiger gegen gewisse Einflüsse gleichbedeutend annehmen will. Allerdings wird es auch nicht an Stimmen fehlen, welche da annehmen, der Anstrich ist allerdings hart geworden, allein mit der zunehmenden Härte schreitet der Zerfall des Oeles (des Bindemittels) immer weiter, und der Anstrich ist viel weniger geeignet, den Einflüssen des Wassers zu widerstehen, als ein noch mehr oder weniger frischer. Alle diese Einwürfe werden aber durch die gemachten Versuche und deren Ergebnisse hinfällig. — Die Resultate dieser Vergleiche von Oelfarbenanstrichen auf Eisen und ein durchsichtiges Material (Glas) unter den ganz genau gleichen Bedingungen lassen sich kurz in Folgendem zusammenfassen: Die Beeinflussungen der Anstriche durch verschiedene wässerige Flüssigkeiten 1. Kochsalz-Sodalösung, 2. sehr verdünnte Salzsäure und 3. Wiener Hochquellwasser sind ziemlich verschieden; die Farben haben auf Glas viel weniger gelitten als auf Eisenblech, so dass 1. der Oelfarbenanstrich an und für sich, bez. auf einem durch Wasser nicht in irgend einer Weise leidenden Material, für diese Flüssigkeit undurchdringlich ist, 2. dieser Oelfarbenanstrich auf Glas gar nicht gelitten hat, und 3. dass bei dem Erweichen, Pelzigwerden, Blasenziehen u. s. w. der Oelfarbenanstriche auf Eisen Momente mitwirken müssen, die bis heute nicht untersucht und nicht beachtet wurden, die aber im höchsten Grade der Aufklärung bedürfen. Thatsache ist und bleibt, dass Oelfarbenanstriche auf Eisen unter Wasser einer schnellen Zerstörung anheimfallen. — Eine Reihe weiterer Versuche hat ergeben, dass eben nur die Bleimennige-Grundirung allen Einflüssen des Wassers auf Eisen widersteht, dass es aber einzelne Körperfarben gibt, welche auf einer solchen Bleimennige-Grundirung auch unter Wasser sich als widerstandsfähig erweisen. Diese Farben sind aber sehr wenige, und ehe man von ihnen mit Sicherheit behaupten kann, dass sie unter Wasser halten, müssen sie eingehenden Proben unterworfen werden. Anstrichfarben auf Basis von Harzen haben sich unter allen Umständen als geeignet erwiesen. Die noch vorzunehmenden Versuche werden sich dahin richten, welchen unter den Metallfarben auf Bleimennige-Grundirung eine Dauerhaftigkeit unter Wasser zukommt. — Die Salzwasserproben (der Gehalt der gewählten Lösung an Kochsalz ist allerdings etwas grösser als der des Meerwassers) sollen das Verhalten der Rostschutzfarben gegenüber dem Meerwasser demonstriren. Angesichts der geringen Anzahl der durchgeführten Versuche sind die Resultate keine besonders ausschlaggebenden, doch zeigen dieselben, dass die Beeinflussung durch Salzwasser eine wesentlich geringere ist, als durch gewöhnliches süsses Wasser, und dass selbst ein einmaliger Anstrich mit Bleiweiss-Oelfarbe dem Salzwasser weit besser Widerstand leistet, als ein mehrmaliger dem gewöhnlichen Wasser. Eine Probe Engelroth mit gleichen Gewichts-

mengen Mineralöl (Firnisssurrogat) und Leinölfirniss liess sich vollständig abwaschen. Weitere Proben mit verschiedenen Anstrichmitteln werden noch gemacht. — Die Proben mit Salsäure ergaben:

Zahl und Art des Anstrichs	Beobachtung während und nach dem Liegen	Dauer	Concentration
12 Stunden-Firniss	Pelzig, blasig aufgetrieben, vom oberen Rande nach abwärts grosse Blasen mehrere cm im Durchm. mit Wasser erfüllt; vom oberen Rande als Haut ablösbar.	48 Stund.	1 : 3 H_2O
	Firniss schält sich von oben nach unten ab und lässt sich in grossen Stücken einer dünnen Haut abziehen; Metall durch Einwirkung der Säure angegriffen.	7 Tage	1 : 2 H_2O
	Firniss in Form einer dünnen Haut vollkommen ablösbar	31 Tage	1 : 3 H_2O
Bleimennige in Leinölfirniss, 4mal Kronenzinkweiss in gekocht. Leinölfirniss	Bleimennige verfärbt, weiss, erweicht, jedoch nicht aufgetrieben.	48 Stund.	1 : 2 H_2O
	Wie nach 2 Tagen; doch der Bleimennigeanstrich lückenhaft, Farbe losgelöst, also Unterfressung.	7 Tage	1 : 2 H_2O
	Oelfarbe von oben und unten in einem Stück ablösbar; es ist ganz deutlich zu ersehen, dass die Säure von den Rändern des Bleches aus sich Zutritt zum Metall verschafft hat und dieses auflöste, wobei Abschälung der Farbe erfolgen musste; ebenso deutlich geht aber auch hervor, dass die Säure nicht durch den Anstrich gedrungen sein kann		
Leinölfirniss, 2mal Bleimennige in Leinölfirniss, 4 Wochen getrocknet	Anstrich schmutzig roth, unten am Eisen sitzende Farbe noch im früheren Zustand; einzelne Bläschen vorhanden, doch sitzt der Anstrich noch fest und lässt sich nur durch Schaben mit dem Messer entfernen	10 Tage	1 : 3 H_2O
2mal Eisenglimmer in Leinölfirniss	Farbe löste sich nach 10 Tagen in grossen Fetzen ab, die mit der auf dem Eisen sitzenden Seite kleinere und grössere Aufblähungen zeigen, die wahrscheinlich durch die Einwirkung der Säure entstanden sind. Da wo diese Bläschen auf dem Eisen entstanden, zeigt sich auf diesem eine der Grösse der Bläschen entsprechende schwache, aber doch deutlich sichtbare Aetzung		
Leinöl, Bleimennige in Leinölfirniss	Der ganze Anstrich lässt sich nach vorausgegangener Blasenbildung ohne Mühe abziehen; die Walzhaut ist vollkommen von der Säure gelöst und blankes Metall blossgelegt; seither stark verrostet	14 Tage	1 : 3 H_2O
Leinöl, Eisenglimmer in Dr. Graf's ozonisirtem Leinölfirniss	Blasenbildung ohne Aufquellung; Ablösung der Farbenhaut, jedoch nicht so vollständig wie der vorige.	14 Tage	1 : 3 H_2O

Kautschuk u. dgl.

Die Kautschukgewinnung in Peru und Bolivien macht erhebliche Fortschritte.

Das Verhalten des Kautschuks gegen Salpetrigsäure untersuchte C. O. Weber (Ber. deutsch. 1902, 1947), — R. Ditmar (das. S. 1401) das des Kautschuks gegen concentrirte Salpetersäure.

Vacuumdestillation des Kautschuks. E. Fischer und C. Harries (Ber. deutsch. 1902, 2158) beschreiben die trockene Destillation des rohen Para-Kautschuks. Bei Anwendung von 150 g Kautschuk und einem Destillationsgefäss von 1000 cc, das mit Asbestpapier umhüllt war, blieb bei freier Feuerung der Druck im Apparate constant bei 0,25 mm, weil durch die flüssige Luft die gasförmigen Producte sofort condensirt wurden. Nach Entfernung der stark gekühlten Vorlage stieg dagegen der Druck im Apparat sofort auf 15 bis 20 mm. Wie leicht begreiflich, ist der sehr geringe Druck und die dadurch bedingte rasche Entfernung der flüchtigen Producte aus dem erhitzten Gefässe von wesentlichem Einfluss auf den Verlauf der trockenen Destillation. Während Bouchardat unter gewöhnlichem Druck aus 5 k Kautschuk 250 g Isopren C_5H_8, 2000 g Dipenten $C_{10}H_{16}$ und 600 g Heveen $C_{15}H_{24}$ erhielt, entstand durch die Destillation bei 0,25 mm nur wenig Isopren und Dipenten, sondern als Hauptproduct ein von 180 bis 300° siedendes Gemisch.

Chemie des Para-Kautschuks. C. Harries (Ber. deutsch. 1902, 3256 u. 4429) zeigt, dass der Para-Kautschuk, $(C_{10}H_{16})x$, unter bestimmten Bedingungen nur in ein nitrosirtes Product $\frac{x}{2}(C_{10}H_{15}N_3O_7)_2$ übergeht, welches sich wahrscheinlich von einem aliphatischen Diterpen (Dimyrcen) ableitet.

Herstellung von Hohlkörpern aus kalt vulcanisirbarem Gummi nach F. M. Daubitz (D. R. P. Nr. 132 806, 134 034 und 134 035).

Herstellung von Kautschukgegenständen. Das Verfahren von H. Hamet (D. R. P. Nr. 125 875) beruht im Wesentlichen auf dem Ansaugen bez. Anpressen eines Kautschukblattes an die Wandungen einer Form oder Matrize mittels der vereinigten Wirkung der Luftleere und eines mechanischen Druckes oder eines unter Druck befindlichen Fluidums, z. B. Pressluft.

Verfahren zur Erzeugung von Gummibällen o. dgl. Nach H. Berstorff (D. R. P. Nr. 130 872) wird der Rohball aus einem cylindrischen Theil und zwei ihn abschliessenden flachen oder gewölbten Böden gebildet, die an den Rändern verbunden, aufgeblasen und vulcanisirt werden. Der cylindrische Theil wird aus zwei topfartigen Gebilden geformt, die an den Böden so mit einander vereinigt werden, dass durch Entfernung des vereinigten Bodens unter Belassung eines schmalen, den

Zusammenhang bewahrenden Flantsches ein Cylinder entsteht. Zur Ausführung des Verfahrens wird eine Vorrichtung benutzt, welche aus einer an beiden Seiten offenen Matrize besteht, in die passende Stempelpaare zur Herstellung des cylindrischen Theiles und Stempel zur Vollendung des Rohballes eingeführt werden.

Maschine zum Schneiden von Formen aus Platten. Nach Vereinigte Gummiwaaren-Fabriken Harburg-Wien vorm. Menier-J. N. Reithoffer in Harburg a. d. Elbe (D. R. P. Nr. 127 171) ist die Schablone der Form in einer Blechplatte als Ausschnitt vorhanden, an dessen Kante sich ein Metallstreifen hinzieht, um den Messerhalter in seiner richtigen Bahn zu führen. Ausserdem ist mit der Blechplatte abnehmbar ein Gleitstück verbunden, welches in Führungen eines Rahmens mittels einer Curvenscheibe und eines Winkelhebels mit einstellbarer Schubstange hin- und herbewegt werden kann, um die Messerbahn verschiedenen Längen der zu schneidenden Form anzupassen.

Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzstoffes. Nach Steenstrup (D. R. P. Nr. 126 969) werden Kautschukabfälle in trocknenden Oelen gelöst, und die Lösung wird unter Rühren und beständigem Durchleiten von Luft stark erhitzt.

Zum Regeneriren von Kautschukabfällen werden nach O. Haltenhoff (D. R. P. Nr. 135 054) die gemahlenen und in dünner Schicht ausgebreiteten Abfälle im Vacuum längere Zeit erhitzt.

Verfahren zur Darstellung celluloidartiger Massen aus keratinhaltigen Stoffen. Nach Vereinigte Gummiwaaren-Fabriken Harburg-Wien vorm. Menier-J. N. Reithoffer in Harburg a. d. Elbe (D. R. P. Nr. 134 314) werden keratinhaltige Stoffe fein zertheilt, in alkalischer Lauge aufgelöst und in bekannter Weise durch Säuren ausgefällt. Die mehr oder weniger gepresste Masse wird mit Formaldehyd behandelt, d. h. der Formaldehyd kann zu diesem Zwecke sowohl in Gasform als auch in Lösung verwendet werden. Diese Behandlung mit Formaldehyd dient dazu, die Substanz einerseits zu härten und andererseits in Wasser unquellbar und überhaupt nicht hygroskopisch zu machen.

Als Ersatz des Camphers bei der Herstellung des Celluloids haben sich nach Zühl und Eisemann (D. R. P. Nr. 128 119) die Oxanilsäureester erwiesen, bei denen das Anilin natürlich auch durch substituirte oder homologe Basen der aromatischen Reihe ersetzt werden kann. Beispiele: I. 25 k Oxanilsäuremethylester werden event. unter Zuhilfenahme eines Lösungsmittels in der bei der Celluloidfabrikation üblichen Weise mit 75 k Nitrocellulose vermischt und weiter verarbeitet. II. 30 k Oxanilsäurebenzylester werden mit 100 k Nitrocellulose, wie in I. angegeben, gemischt.

Nach dem ferneren D. R. P. Nr. 128 120 wird der bei der Celluloidherstellung verwendete Campher ganz oder theilweise durch Triphenylphosphat, Tricresylphosphat oder Trinaphtylphosphat ersetzt.

Nach dem ferneren D.R.P. Nr. 128 956 wird der bei der Celluloidherstellung bisher verwendete Campher ganz oder theilweise durch die Mono- bez. Polyhalogensubstitutionsproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe ersetzt.

Erzeugung haltbarer farbiger Striche auf Celluloid. Nach O. Lange (D.R.P. Nr. 126 734) werden die zu erzeugenden Linien derart in die Celluloidfläche eingeritzt, dass auf einer oder auf beiden Seiten der geritzten Vertiefung ein Grat entsteht. Die Vertiefungen werden mit Farbe angefüllt, indem man entweder die ganze Fläche mit Farbe überzieht oder nur die Vertiefungen ausfüllt (z. B. mit der Ziehfeder). Dann wird die mit den gefärbten Ritzungen versehene Fläche derart durch Reibung oder Pressung gedrückt, dass der erwähnte Grat über der Ritze zusammengedrückt wird.

Befestigung von Ringen und ringartigen Verzierungen auf Celluloidgegenständen. Nach Gembicki (D. R. P. Nr. 130 938) werden Ringe und ringartige Verzierungen auf Celluloidgegenständen entweder dadurch befestigt, dass die Celluloidmasse nach dem Aufbringen der Ringe erweicht und derartig gepresst wird, dass dieselbe über die Ränder der Ringe hervorquillt, oder dass die Celluloidgegenstände vor dem Aufbringen der Ringe erweicht, gedehnt und nach dem Aufbringen der Ringe zur Rückkehr in die nicht gedehnte Form gebracht werden.

Erzeugung durchsichtiger Bilder auf Celluloid geeignete Druckfarbe. Nach Hofer & Cp. (D. R. P. Nr. 132 894) wird einer lichtbeständigen, in bekannter Weise hergestellten lithographischen Druckfarbe eine aus Aether, Campher, Paraffin und Manganfirniss bestehende Mischung zugesetzt.

Herstellung celluloidartiger Massen. Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (D. R. R. Nr. 127 816) haben gefunden, dass gewisse Derivate der Phtalsäure sich entweder allein oder im Gemisch mit einander oder mit Campher oder mit den Körpern, die im Pat. 122 272 genannt sind, als Campherersatz in der Celluloidfabrikation verwenden lassen. Als brauchbar haben sich die neutralen Phtalsäurealkylester und Phtalsäurealphylester erwiesen. Z. B.: 1000 Th. Phtalsäurediphenylester werden in Methylalkohol gelöst. Zu dieser Lösung setzt man 2000 Th. Nitrocellulose, lässt aufquellen bez. lösen und verarbeitet dann in gewöhnlicher Weise. Ebenso verfährt man unter Anwendung der entsprechenden Cresylester bez. der oben genannten Körper.

Verfahren zur Herstellung celluloidähnlicher Massen. Nach Deutsche Celluloid-Fabrik in Plagwitz-Leipzig (D. R. P. Nr. 132 371) wird der zur Herstellung von Celluloid neben Nitrocellulose verwendete Campher durch Acetylderivate secundärer aromatischer Amine ersetzt.

Herstellung von Celluloidclichés. Nach C. Lorch (D. R. P. Nr. 126 836) wird als Material für die Matrize Ebonit ver-

wendet, das bei höherer Temperatur erweicht, als Celluloid und mit Celluloid nicht verwechselt werden kann.

Herstellung künstlicher Schwämme. Nach C. Paulitschky (D. R. P. Nr. 132 269) ist das bekannte Verfahren, nach welchem Kautschuk mit Ammoniumsalzen und Schwefel erhitzt wird, dahin abgeändert, dass statt des reinen Kautschuks ein Gemisch von Kautschuk und Lederfasern zur Anwendung kommt. Durch den Zusatz von Lederfasern sollen die Schwämme grössere Dauerhaftigkeit erlangen.

Zur Bestimmung der Guttapercha. Nach E. Marckwald und F. Frank (Z. angew. 1902, 1029) werden etwa 2 g der trockenen Guttapercha in 15 cc Chloroform gelöst und die klare Lösung langsam und unter Umschütteln in 75 cc Aceton eingetragen, die sich in einem gewogenen Erlenmeyerkölbchen befinden. Die Gutta fällt hierbei sofort als ein ausserordentlich voluminöser und poröser Kuchen aus, der sich quantitativ auspressen und auswaschen lässt. In Lösung bleibt das Harz, in dem sich die Verunreinigungen (Schmutz) schwimmend befinden. Die Lösung wird in ein gleichfalls gewogenes Gefäss hineingespült, die Gutta mit Aceton ausgewaschen und die Waschflüssigkeit zur Hauptlösung gebracht. Die zurückbleibende Gutta wird bei 100° getrocknet und gewogen, desgleichen das Harz nach Abdestilliren des Gemisches von Chloroform und Aceton.

Zur Darstellung einer schwefelhaltigen Hydrocellulose trägt man nach R. Sthamer (D. R. P. Nr. 137 206) 200 k der nach dem Verfahren des Pat. 123 122 gewonnenen, fein gemahlenen Hydrocellulose in so viel concentrirte Salzsäure von 39 bis 40 Proc. oder 24° B. bei gewöhnlicher Temperatur ein, bis ein noch gut zu bewegender Brei entstanden und alles gelöst ist. Die Menge der anzuwendenden Salzsäure richtet sich nach dem mehr oder minder feinen Zustande der Hydrocellulose. Hierauf fügt man unter gutem Umrühren 70 k Chlorschwefel langsam zu. Nach einiger Zeit, ohne besondere Erwärmung, trübt sich die Masse und nimmt eine graugelbe Farbe an. Man rührt noch einige Zeit gut um und trägt dann die Masse in nicht zu viel kaltes Wasser ein. Die Sulfohydrocellulose scheidet sich dabei als eine im Wasser völlig unlösliche Masse ab und kann leicht auf Filtern abgesaugt und weiter gereinigt werden. Die zuerst ablaufende, nunmehr etwa 30 Proc. oder 20° B. starke Salzsäure kann von Neuem wieder verwendet werden, um nach Pat. 123 122 Cellulose in Hydrocellulose überzuführen. — Die neue Schwefelverbindung ist ein vollkommen neutraler Körper von ausserordentlich geringer Reactionsfähigkeit, für welchen ein Lösungsmittel bisher noch nicht gefunden wurde. Die werthvollste Eigenschaft des neuen Körpers ist diejenige, beim Erhitzen mit Kautschuk seinen gesammten Schwefel langsam zur Vulcanisation des Gummis herzugeben. Die Cellulose geht hierbei als chemisch gebundener Bestandtheil mit in die Gummimasse über; dies bildet einen grossen Vortheil anderen mineralischen Füll- und Beschwerungsstoffen gegenüber, indem bei An-

wendung der Sulfohydrocellulose zur Vulcanisation des Kautschuks ausser der innigen chemischen Verbindung und neben der geringen Beschwerung des Kautschuks auch noch ein vergrössertes Volumen desselben erhalten wird. Mit sehr geringen und billigen Kautschuksorten zu ungefähr 60 Proc. gemischt und erhitzt, liefert die Sulfohydrocellulose mehr oder minder poröse Massen, welche in Röhren- oder Plattenform sehr gut zu Isolationszwecken benutzt werden können. Der Vorzug derselben vor dem bisher gebräuchlichen Korkstein-Isolirmaterial besteht in der Möglichkeit, die Materialien ihrer Biegsamkeit und Gefügigkeit wegen allen Formen bequem anpassen zu können. Presst man die Sulfohydrocellulose in etwas feuchtem Zustande in Formen und trocknet sie, so erhält man eine Masse von grosser Härte, welche in vollkommen trockenem Zustande sich fettig anfühlt und schwachen Glanz besitzt. Vor anderen dergleichen, z. B. aus Viscose hergestellten Gegenständen bieten solche aus der neuen Hydrosulfocellulose den Vortheil, dass sie völlig die Farbe des Holzes besitzen.

Verfahren zur Reinigung von Cellulosexanthogenat. Nach Viscose Syndicate Limited (D. R. P. Nr. 133 144) behandelt man das Rohproduct aus der Einwirkung von Aetzalkali und Schwefelkohlenstoff auf Cellulose mit schwachen Säuren wie Essigsäure, Milchsäure, Ameisensäure im Ueberschuss, wobei das vorhandene Alkalisalz der Cellulosexanthogensäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt wird, wohl aber die verunreinigenden Alkalisalze der Kohlensäure, Thiokohlensäure und des Schwefelwasserstoffs. Man fällt dann das Cellulosexanthogenat durch wasserentziehende Mittel wie Kochsalz oder Alkohol, wäscht den lederartigen Niederschlag mit verdünnter Kochsalzlösung oder verdünntem Alkohol und schleudert oder presst ihn dann aus. Das Product, die technisch reine Viscose, ist neutral, farb- und geruchlos, löst sich im Wasser schnell und vollständig auf und dient z. B. zum Leimen weisser Papiere oder zum Schlichten von Garnen und als Appreturmittel.

Herstellung hohler Cellulosegegenstände. Nach E. Thomas (D. R. P. Nr. 125 416) wird eine Haut aus gelatinöser Viscose mit Kochsalz behandelt und auf ein Kautschukblatt gebracht. Kautschuk und Viscose werden dann durch Flüssigkeitsdruck ausgedehnt, bis die Haut eine annähernd halbkugelförmige Gestalt mit einem Flantsch annimmt, worauf dieselbe durch zwischen sie und das Kautschukblatt geleitete Druckflüssigkeit abgelöst und auf eine passende Form gebracht wird, auf welcher sie trocknet und einschrumpft.

Zur Herstellung von dauernd elastischen, albuminathaltigen Massen oder Gegenständen wird nach Clauson-Kaas (D. R. P. Nr. 136 693) das zur Anwendung kommende Albuminat mit Hydroxyden des Aluminiums, der Metalle der Eisengruppe, des Zinks o. dgl. gemischt. — Die genannten Hydroxyde können in die Masse auch in der Weise eingeführt werden, dass man die Masse zuerst mit einer Flüssigkeit behandelt, die eine Aluminium-, Eisen- und ähnliche Ver-

bindung enthält, und darauf mit einem passenden Zersetzungsmittel derart, dass das betreffende Hydroxyd freigemacht wird.

Herstellung hornartiger Massen aus Caseïn. Nach A. Spitteler (D. R. P. Nr. 127 942) führt man Caseïnlösungen oder eingetrocknetes lösliches Caseïn mittels Salzen oder durch Säuren in unlösliche Verbindungen über und lässt auf diese Formaldehyd einwirken. Vortheilhaft wird das Verfahren in der Weise ausgeführt, dass man die in eine unlösliche Form übergeführten Caseïnverbindungen vor der Einwirkung des Formaldehyds durch Verdunstung oder Druck entwässert, bis sie hart und durchscheinend geworden sind.

Herstellung plastischer Massen. Nach J. Mensik (D. R. P. Nr. 125 995) werden diese dadurch wasserdicht gemacht, dass man diese mit einer Seifenlösung imprägnirt, darauf satinirt und nach einer darauf folgenden Imprägnirung mit einer wässerigen Lösung von Metallsalz, wie schwefelsaurer oder essigsaurer Thonerde, nochmals satinirt.

Verfahren zur Herstellung farbiger Muster. Nach A. Hoppe (D. R. P. Nr. 133 317) wird in geschmolzenes Harz ein Farbpulver beliebiger Herkunft eingetragen, die Masse nach dem Erkalten zerkleinert und alsdann auf eine Unterlage von Glas, Stein, Holz o. dgl. aufgeschmolzen.

Gerberei, Leim.

Entkernte Myrobalanen bilden nach W. Eitner (Gerber 1902, 307) das gerbstoffhaltige Fruchtfleisch der Myrobalane, welches neuerer Zeit in beträchtlichen Mengen auf den Markt kommt und auch von Seite der Lederindustrie grössere Beachtung findet. Die Myrobalane besteht bekanntlich aus zwei Haupttheilen, der Fruchthülle oder dem Fleischtheil, welcher der Träger des Gerbstoffes ist und der den steinigen Kern umschliesst, welcher seinerseits nur gegen 1,5 Proc. auf das Gewicht der ganzen Früchte bezogen Gerbstoff erhält, der in Gängen, welche das Sclerenchym durchsetzen, eingelagert ist. Der Steinkern umschliesst den Samenkern, der ganz gerbstofffrei ist, dagegen eine grössere Menge eines scharfriechenden Oeles enthält, welches dem mit Myrobalanen gegerbten Leder den bekannten Geruch und auch ein etwas schmieriges Anfühlen verleiht, obschon der Gehalt der ganzen Myrobalanenfrucht an diesem Oel nur gegen 2 Proc. beträgt. Dass dieser Oelgehalt das Leder weich macht, wie oft angegeben wird, ist kaum richtig. Schon vor längerer Zeit hat man das Fruchtfleisch der Myrobalane, also die entkernte Myrobalane, von dem Gewinnungsorte, also von Ostindien aus, in den Handel gebracht. Der Gerbstoffgehalt der ganzen Frucht beträgt 26 bis 33 Proc., der der entkernten Frucht aber 40 bis 50 Proc.

Einfluss des Wassers auf die Lösung der Gerbstoffe. Von E. Nihoul und R. Martinez (Ledermarkt 1902, 80) wurden Eichenrinde, Fichtenrinde, Sumach und Valonea je mit 5 verschiedenen;

in belgischen Gerbereien verwendeten Wässern der Extraction unterworfen, einmal bei 50° bez. 100° nach der bei der Gerbstoff-Analyse üblichen Methode, und einmal bei 17 bis 19° mit 48stündiger Dauer. Die mit den verschiedenen Wässern dargestellten Extracte enthielten folgende Mengen in Procenten an organischer gerbender Substanz (G) und löslichen organischen Nichtgerbstoffen (NG).

	Eichenrinde				Fichtenrinde			
	warm		kalt		warm		kalt	
	G	NG	G	NG	G	NG	G	NG
Destillirtes Wasser .	14,18	4,42	9,88	3,14	22,37	3,12	18,00	1,61
Wenig hartes Wasser	13,06	5,59	9,33	3,45	22,29	3,73	17,42	3,08
Gipshaltiges Wasser .	11,85	5,99	8,38	3,92	20,49	4,30	18,24	2,80
Chlorhaltiges Wasser.	10,26	6,49	8,77	3,97	19,59	5,25	17,75	3,08
Sehr hartes Wasser .	6,92	6,26	8,15	4,92	17,57	6,65	16,37	4,39

	Sumach				Valonea			
	warm		kalt		warm		kalt	
	G	NG	G	NG	G	NG	G	NG
Destillirtes Wasser .	23,02	10,94	17,91	11,13	35,80	10,79	33,13	8,39
Wenig hartes Wasser	19,55	15,73	14,30	11,22	33,88	12,32	27,98	8,66
Gipshaltiges Wasser .	12,07	18,01	12,65	10,89	33,18	14,45	30,14	10,34
Chlorhaltiges Wasser.	6,97	24,49	13,41	12,77	33,27	11,90	30,45	11,10
Hartes Wasser . .	2,11	16,31	10,71	13,21	29,11	12,80	27,00	10,13

Den Einfluss der Härte des Wassers auf die Ausnutzung der Gerbmittel prüften J. Paessler und W. Appelius (D. Gerberzg. 1902, Sonderabdr.). Sie finden, dass selbst hohe Härtegrade, wenn dieselben durch doppeltkohlensauren Kalk (vorübergehende Härte), bez. durch schwefelsauren Kalk (bleibende Härte) hervorgerufen werden, bei den Gerbmaterialien, die für diese Untersuchungen dienten (Eichenrinde, Eichenholz, Quebrachoholz, Mimosenrinde), keine ins Gewicht fallenden Gerbstoffverluste bedingen. Die in den natürlichen Wässern gelösten Kalk- und Magnesiasalze, welche die Härte derselben hervorrufen, bewirken keine wesentlichen Gerbstoffverluste. Wenn dies für die Extraction bei der Analyse gilt, so brauchen bei der Auslaugung im Grossen auch keine wesentlichen Verluste befürchtet zu werden, weil bei der letzteren das Verhältniss zwischen Gerbmaterial und Wasser ein anderes ist. Bei der Auslaugung im Grossen wirkt auf eine bestimmte Menge Gerbmaterial viel weniger Wasser als bei der Extraction für die Analyse ein, so dass die Verluste noch kleiner werden. — Bei den meisten Versuchen hat sich gezeigt, dass die Bestandtheile, welche die bleibende Härte bedingen, keine Veränderung der Farbe bewirken, während die doppeltkohlensauren Salze des Kalkes und der Magnesia, welche die vorübergehende Härte hervorrufen, die Ursache sind, dass die Lösungen eine ganz wesentlich dunklere Farbe besitzen. Mit einem Wasser von hoher vorübergehender Härte erzeugte Brühen liefern ein nicht unwesentlich dunkleres Leder. Es würde also hieraus der Schluss zu ziehen sein, dass in den Fällen, wo es auf eine möglichst helle Farbe des Leders ankommt, ein Wasser, welches eine niedrige vorübergehende Härte besitzt,

stets einem solchen mit hoher vorübergehender Härte der Vorzug zu geben ist.

Hautpulverfrage. J. Paessler (D. Gerberzg. 1902, Sonderabdr.) macht den Vorschlag, dass man an das Freiberger Hautpulver folgende Anforderungen stellen soll: 1. Bei einem Wassergehalte von 18 Proc. darf der Stickstoffgehalt nicht unter 11,5 Proc. heruntergehen. Der Stickstoffgehalt des natürlichen Hautpulvers darf nur durch reine Cellulose herabgesetzt sein. 2. Das Haut-Lösliche darf nicht mehr als 5 mg betragen. 3. Bei Ausführung einer Analyse darf das Hautfiltrat weder mit Eisenacetatlösung eine Färbung, noch mit kochsalzhaltiger Leimlösung eine Trübung geben.

Chromgares Hautpulver in der Gerbstoffanalyse bewährt sich nach B. Weiss (Gerber 1902, 62 u. 104), — G. Schweitzer (Gerbercourir 1902, 1) ist nicht dafür.

Aufnahme von Gerbstoff durch Filtrirpapier ist nach H. R. Procter und Blockey (Ledermarkt 1902, 145) zu beachten.

Klärvorrichtung für Gerbbrühen von M. Bauer (D. R. P. Nr. 130 918) besteht aus einem Behälter, der in bekannter Weise durch verticale, als Filter ausgebildete Scheidewände in mehrere Abtheilungen getheilt ist. Die in Aussparungen der Scheidewände vorgesehenen Filterrahmen stehen mit Klappen in Verbindung, die durch daran befestigte Schwimmer derart beeinflusst werden, dass sie sich beim Aufsteigen der Flüssigkeit selbstthätig schliessen. Beim Sinken der Flüssigkeit wird jedoch in Folge des durch den Schwimmer veranlassten Umkippens der oberen Klappe die darunter liegende zwangläufig geöffnet.

Vorrichtung zur ununterbrochenen Extraction von Gerbmitteln mittels Centrifugalkraft. Nach F. Bögel (D. R. P. Nr. 132 267) werden die Gerbmittel in einer nach unten sich erweiternden, rotirenden Siebtrommel in Folge der Centrifugalkraft in dünner, auf der Siebwand langsam herabgleitender Schicht ausgebreitet. Dabei wird gleichzeitig die Extractionsflüssigkeit durch die Gerbmittelschicht in ihrer ganzen Höhe hindurchgetrieben. Nach erfolgter Extraction werden die Gerbmittel am Boden der Trommel herausgeschleudert.

Heizvorrichtung für Extractionsgefässe zum Extrahiren von Gerb-, Farbhölzern u. dgl. Nach H. Schmidt (D. R. P. Nr. 133 941) werden bei den bekannten Vorrichtungen zum Extrahiren von Gerbhölzern u. dgl., welche aus einer grösseren Anzahl von zu einer Batterie vereinigten Extractionsgefässen bestehen, die Heizkammern zur Erwärmung des Extractionsmittels entweder mittels Wassers oder Dampfes so eingerichtet, dass die Umwandlung des Wasserbades in ein Dampfbad und umgekehrt durch Bethätigung nur eines Ventils erfolgen kann.

Zum Enthaaren von Fellen werden nach E. Erdmann (D. R. P. Nr. 132 372) die Häute oder Felle in einer Lösung behandelt, welche durch Einleiten schwefelhaltiger Schweel- oder Destillations-

gase in Kalilauge, Natronlauge oder Kreosotnatronlauge erhalten worden ist.

Verfahren zur Gewinnung von Gerbstoffextracten aus Sulfit-Celluloselaugen. Nach M. Hönig (D. R. P. Nr. 132 224) wurden nach den bisher bekannt gewordenen Verfahren stets Gerbstoffextracte erhalten, welche ihrer intensiv dunklen Färbung wegen dem damit hergestellten Leder ein unansehnliches Aussehen ertheilten und es ausserdem brüchig machten. Dieser Nachtheil tritt besonders dann hervor, wenn die Abfalllaugen vor ihrer Concentration behufs Entfernung der freien und gebundenen, schwefligen Säure mit Kalkmilch neutralisirt wurden. Um diese Uebelstände zu beseitigen, werden die Rohlaugen vor ihrer Concentration einer energischen Entfärbung unterworfen. Zu diesem Zweck werden diese Laugen mit Zinkstaub und mindestens so viel Schwefelsäure oder einer anderen stärkeren Säure, als zum Freimachen der in den Laugen enthaltenen, gebundenen, schwefligen Säure erforderlich ist, unter längerem Rühren behandelt.

Zur beschleunigten Gerbung von Blössen. Nach M. R. Mindus (D. R. P. Nr. 128 693) werden die Blössen zunächst in einer verdünnten Pikrinsäurelösung (20 g Pikrinsäure auf 5 *l* Wasser) vorbehandelt und hierauf in einem Bad aus Bichromat, Kochsalz und Alaun, dem etwas Pikrinsäurelösung zugesetzt ist, gegerbt. Zum Schluss werden die Blössen in diesem Bad unter Ansäuern mit Salzsäure fertig gegerbt, worauf die Reduction der Pikrinsäure und Chromsäure, sowie die Ausspülung des Bades, wie üblich, erfolgt.

Verfahren zum Gerben von Häuten und Fellen. Nach W. H. Philippi (D. R. P. Nr. 135 844) werden die in üblicher Weise vorbereiteten Häute mit einer Lösung von Holz-, Braunkohlen- oder Steinkohlentheer oder von Mischungen derselben in Terpentinöl, Kienöl oder Phenol und dessen Homologen behandelt. Dabei können diese Lösungs- bez. Verdünnungsmittel entweder für sich oder in Mischungen Verwendung finden.

Lohgrube. Nach K. Krieger (D. R. P. Nr. 133 305) ist auf dem Boden der Grube ein auf Querhölzern ruhender Lattenboden und an den inneren Seitenwänden derselben sind in geeigneten Abständen Längsstäbe von trapezförmigem Querschnitt angeordnet, damit der Brühe ein allseitiger Zutritt zu den Häuten ermöglicht wird.

Vorrichtung zum Behandeln von Fellen, Leder u. s. w. mit Flüssigkeiten u. dgl. in sich um eine wagrechte Achse drehenden Behältern. Nach A. Wünsch (D. R. P. Nr. 133 143) erfolgt das Abführen der Flüssigkeit u. dgl. aus dem Behälter während dessen Drehung durch den Behältermantel mit Hilfe von Kanälen, die den Inhalt des Behälters aufnehmen und in eine Sammelrinne ergiessen.

Zum gleichzeitigen Färben und Gerben mit Chromsalzen werden nach Lepetit, Dollfuss & Ganser (D. R. P. Nr. 133 757) den zum Gerben der Häute dienenden Chromsalzlösungen solche Farbstoffe zugesetzt, welche durch die Chromsalze nicht oder nur

theilweise gefällt werden. Die Art des Gerbens ist von der gewöhnlichen nicht verschieden; man beginnt mit sehr verdünnten Lösungen, z. B. $^1/_2$ bis 1° B., und verstärkt das Bad nach und nach bis zu 5 bis 6° B. Um eine bessere Fixirung des Farbstoffes zu erzielen, wird man für die Schwarzfärbungen gut thun, die Waare nach der Einwirkung des Gerbefärbebades durch eine schwache Bichromatlösung zu ziehen. — I. Schwarz. Man bereitet sich eine Lösung von 150 g Chromalaun in 1 *l* Wasser, fügt 95 g Natriumthiosulfat und 33 g concentrirte Salzsäure hinzu, hierauf 500 bis 800 g durch Natriumbichromat oxydirten Blauholzextract, bis man einen schwarzen Chromblauholzlack erhalten hat, rührt das Ganze um, lässt absitzen und filtrirt. — II. Schwarz. Man löst auf 1 *l* heisses Wasser 1000 g Chromalaun oder eine entsprechende Menge normales Chromchlorid unter Zusatz von 120 bis 150 g Solvaysoda und erhitzt weiter, bis die Kohlensäureentwickelung vorüber ist, fügt zu dieser basischen Chromsalzlösung eine Mischung von sogenannten Carminfarben für Baumwolle aus 200 bis 250 g Blau, 40 bis 50 Gelb, 50 Bordeaux und 50 cc Essigsäure und filtrirt nach dem Erkalten. — III. Man bereitet eine Lösung von 15 bis 20° B. starkem, mehr oder weniger basischen Chromsulfat oder Chlorid und fügt 5 bis 10 Proc. eines klarlöslichen tanninhaltigen Gerbeextractes und auf 1 *l* 2 bis 3 g Metanilgelb hinzu. Die Lösung kann, obschon sie einen kleinen Satz gibt, direct verwendet werden, und zwar in üblicher Weise zunächst auf 1° B. verdünnt und dann durch Zubessern bis auf 4 bis 5° B. gebracht. Das erhaltene Leder besitzt eine angenehme lichtgelbe Farbe, welche durch Behandlung mit einer 35 bis 40° warmen $^1/_2$- bis 1proc. Bichromatlösung in bräunlichgelb übergeht. — Statt Metanilgelb können andere gelbe Farbstoffe Verwendung finden, ebenso Carmingelb mit Zusatz anderer Carminfarben. Oder man kann als Orange einen Anilinfarbstoff nehmen, darunter besonders Orange II B. — Lösliche Chromlacke von natürlichen Farbstoffen haben den Vorzug, bei Gegenwart von Chromsalzen besser fixirt zu werden, so dass sie der Nachbehandlung mit Borax und Seifenlösung viel besser widerstehen, als die künstlichen Farbstoffe im Allgemeinen. Man kann selbstverständlich die verschiedenartigsten Farbstoffe, falls sie in der Chromsalzlösung, sei es bei Gegenwart von Tannin oder nicht, löslich sind, verwenden und dadurch zahlreiche Farben hervorrufen — IV. Lösungen von mehr oder weniger basischen Chromoxydsalzen werden mit 3 bis 10 Proc. Natriumbisulfit oder neutralem Natriumsulfit und darauf mit einer gewissen Menge solcher Substanzen, wie Pyrogallussäure, Hydrochinon, Para-Amidophenol, Para-Phenylendiamin, Dimethylparaphenylendiamin u. dgl., welche mit Oxydationsmitteln gefärbte Verbindungen geben, versetzt. Ebenso können Leukoverbindungen von Farbstoffen Anwendung finden. Derartige Lösungen werden entsprechend verdünnt und mit den bekannten Vorsichtsmaassregeln zum Gerben gebraucht. Nach dem Spülen wird das Leder in eine 30 bis 40° warme $^1/_2$proc. Lösung von Bichromat eingelegt. Dadurch entstehen gelbliche bis röthliche bez. braune und

braunschwarze Färbungen, welche der ferneren Nachbehandlung gut widerstehen. Beispiele: a. 100 Th. basisches Chromsulfat 35° B., 10 Th. Natriumbisulfit 38° B., $1^1/_2$ Th. p-Phenylendiaminchlorhydrat. Mit dieser Lösung wird ein 2° B. starkes Bad hergestellt, die Gerbung damit begonnen, und das Bad nach und nach auf 5° B. verstärkt. Nach der Behandlung mit Bichromat erhält man ein dunkles Braun. — b. 100 Th. basisches Chromsulfat 35° B., 10 Th. Natriumbisulfit 38° B., 4 Th. basisches Thonerdeacetat, 1,2 Th. rohes Brasilin. Diese Lösung gibt ein braunrothes Leder. — V. Die Blössen werden zunächst mit der Lösung eines Farbstoffes behandelt, welche beispielsweise 1 bis 3 g Farbstoff im Liter Wasser enthält. Als Farbstoffe können dabei Metanilgelb, Solidgrün, Erioglaucin, Rhodamin B, Säureviolett bez. Mischungen dieser oder anderer Farbstoffe dienen. Zu dieser Farbstofflösung wird eine Chromoxydlösung zugefügt und dann ausgegerbt. So werden z. B. 20 k Blössen im Drehfass mit 100 *l* Wasser, $^1/_2$ k Alaun, $^1/_2$ k Kochsalz nach und nach mit einer Lösung von 200 g Solidgrün extra bläulich, Rhodamin B oder 400 bis 450 g Orange II B versetzt. Nach $1^1/_2$ bis 2 Stdn. (bei 30°) gibt man 3 k einer 35° B. starken Chromoxydsalzlösung hinzu, womit man ein Bad von etwa 1° B. erhält, und verstärkt dann langsam, bis eine Stärke von 4 bis 5° B. erreicht ist. Die Häute werden aus der klaren Lösung herausgenommen und in üblicher Weise fertig gemacht.

Die Chromgerbung bespricht sehr eingehend W. Eitner (Gerber 1902). Besonders beachtenswerth ist die combinirte Gerbung. Die der Chromgerbung anhaftenden Mängel und zwar, dass man mit ihr sowie mit Mineralgerbungen überhaupt keine vollen und Gewicht bringenden Leder erzeugen kann, dass weiter die Zurichtung der chromgegerbten Leder eine Anzahl Schwierigkeiten bereitet, deren Bewältigung nicht Sache jedes Gerbers ist, endlich dass man damit nur Narbenwaare herstellen kann, haben längst darauf geführt, die magere Chromgerbung durch eine Nachgerbung mit vegetabilischem Gerbstoff zu vervollständigen. Die Idee, durch Combination beider Gerbungsarten die Vortheile, welche jeder derselben eigen ist, zu verbinden, liess sich aber nicht so ohne Weiteres ausführen, oder sie liess die darauf gesetzte Erwartung im Stiche. Man erhielt damit spröde, narbenbrüchige und schlecht aussehende Leder. Diesem Misserfolg lagen zwei Ursachen zu Grunde, die man als solche nicht zu erkennen in der Lage war. Da man auf die Chromgerbung direct die vegetabilische nachfolgen liess, so nahm letztere, da die Chromgerbung unter saurer Reaction vor sich geht, immer den Charakter einer sauren Gerbung an, welche das Leder spröde und steif machte. Wie früher schon angedeutet, fällt dieser Uebelstand weg, wenn man nach der Chromgerbung neutralisirt und dann erst vegetabilisch gerbt. Die Blössen werden genau so hergestellt wie für reine Chromleder, insonderheit auch mit Kleie gebeizt und erhalten auch das Picolbad, dann erfolgt die Chromgerbung, ebenfalls wie bei den Kalbfellen angegeben wurde, mit dem Unterschied, dass hier weniger, etwa nur die Hälfte an dem Chromgerbstoff, also Cromul, gebraucht wird, wie für die

völlige Chromgerbung, was für 100 k Blösse $12^1/_2$ *l* Chromul ausmacht. Gegerbt wird im Fass oder im Haspel und hierfür dieselbe Zeit beansprucht wie für die Vollausgerbung, dies deshalb, damit die Chromvorgerbung recht egal ausfällt. Nach der Chromgerbung wird neutralisirt, entsprechend der minderen Chromgerbung mit nur 1 Proc. (vom Blössengewicht) an Schwefelnatrium, dann wäscht man in Wasser aus und nimmt die Felle auf der Ausstossmaschine vor, damit sie ausgedehnt werden. Nun beginnt, nachdem die Vorbehandlung mit Chrom beendet ist, die vegetabilische Gerbung in einem Farbengang, worin als Gerbmaterial Japonica allein oder Japonica mit Quebracholohe benutzt wird. Der Farbengang besteht aus 8 Farben, in welchen die Felle innerhalb 8 Tagen durchgebracht werden. Die letzte oder 8. Farbe wird mit Japonicalösung frisch gestellt und zwar in der Stärke von 12° Brühenmesser, welcher man noch Quebracholohe zufügt, etwa 15 k für 100 k Blösse. Den unteren Farben wird während des 8tägigen Ganges täglich 10 k frische Quebracholohe beigesetzt, während die alte ausgefischt wird. Die Brühen, in welchen das Leder rasch zehrt, erreichen keine hohe Gradation, da selbst in der letzten Farbe die vorwegs eingesetzte Stärke von 12° nicht übersteigt. — Statt der jetzt so theuren Japonica benutzt man Knoppern, welche man in Mischung mit Quebracholohe den Farben zusetzt und diese ebenfalls die Stärke von 12° nicht übersteigen lässt. Die Knopper färbt noch viel egaler durch als Japonica, nur dürfen die Knoppernfarben nicht alt, d. h. im Sommer nicht älter als 10 Tage werden, da sie dann den weissen Körper (Ellagsäure) ausscheiden, welcher sich ungleichförmig als Belag an die Narbe anlegt und diese hell gefleckt erscheinen lässt. Wenn in diesem Farbengang die erste Farbe jedesmal nach Gebrauch entleert wird, so ist die angedeutete Gefahr nicht zu befürchten.

Theorie der Chromgerbung. Chromlederanalysen von E. Stiasny (Gerber 1902, 121) ergaben, dass auch aus salzsauren Bädern die Bildung basisch schwefelsaurer Chromsalze, welche die Gerbung bewirken, anzunehmen ist, wobei offenbar das Thiosulfat die entsprechende an Chrom gebundene Schwefelsäure liefern muss. Folgende Gleichungen geben diesem Vorgang Ausdruck:

$$K_2Cr_2O_7 + 6\,HCl + 3\,Na_2S_2O_3 =$$
$$2\,Cr\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{SO_4} + Na_2SO_4 + 2\,KCl + 4\,NaCl + S_3 + 2\,H_2O$$

oder:

$$K_2Cr_2O_7 + 4\,HCl + 3\,Na_2S_2O_3 =$$
$$Cr_2\genfrac{}{}{0pt}{}{(OH)_4}{SO_4} + 2\,Na_2SO_4 + 2\,KCl + 2\,NaCl + S_3.$$

Diese Erklärung des Zweibadprocesses wird noch durch die Thatsache unterstützt, dass die basischen Sulfate des Chroms weniger löslich sind als die Chloride von gleicher Basicitätsstufe, d. h. dass bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlor-, Schwefelsäure-, Chrom- und Hydroxyl-Ionen zuerst die basischen Sulfate des Chroms unlöslich aus- und an die Haut anfallen müssen. Versuche bestätigten die Annahme, dass beim Zwei-

badverfahren die gerbende Wirkung durch basische Chromsulfate ausgeübt wird, während die angewendete Salzsäure in Form von Alkalichloriden dem Leder grösstentheils wieder entzogen wird.

Schwellung mit Milchsäure und anderen Säuren. Nach W. Eitner (Gerber 1902, 91) wurden die in den verschiedenen Säuren geschwellten und angegerbten Häute gemeinschaftlich nach altem System ausgegerbt. Sie erhielten zuerst eine Versenke mit Eichenlohe und 2 Sätze mit einem Gemische von 10 Th. Eichenlohe und 1 Th. Valonea, wobei jeder Satz nur 4 Wochen stand. Das Ergebniss an Leder war folgendes: Nach der Schwellung mit

Milchsäure	62,00	Proc. von der verfallenen Blösse
Salzsäure	63,01	" " " " "
Schwefelsäure	64,09	" " " " "
Essigsäure	62,13	" " " " "
Oxalsäure	62,67	" " " " "
Phosphorsäure	61,21	" " " " "
Buttersäure	62,04	" " " " "
Weinsäure	62,75	" " " " "

Die Milchsäure zeigte also keine Vorzüge.

Die Einwirkung verschiedener Säuren auf Blössen untersuchten J. Paessler und W. Appelius (D. Gerberzg. 1902, Sonderabdr.). Es ist aus diesen Versuchen für die gerberische Praxis die Nutzanwendung zu ziehen, dass man beim Schwellen von Leder, besonders wenn es sich um Mineralsäuren (Schwefelsäure) handelt, vortheilhafter mit schwächeren Concentrationen arbeitet und zur Erzielung einer genügenden Schwellung die Einwirkungsdauer verlängert. Man läuft dann nicht Gefahr, dass die Blössen übergrosse Säuremengen aufnehmen. Am wenigsten wird von Essigsäure und Milchsäure gebraucht, dann folgt die Salzsäure und schliesslich in verhältnissmässig grossem Abstande die Schwefelsäure und schliesslich die Oxalsäure, welche an der Spitze steht. Es ist also, um den gleichen Schwelleffect hervorzubringen, von der Schwefelsäure wesentlich mehr nothwendig als von der Milchsäure und von der Essigsäure (natürlich auf eine Säure von gleichem Procentgehalt bezogen); es ist also dann auch die von der Haut absorbirte Menge entsprechend grösser. Die Thatsache, dass unter sonst gleichen Verhältnissen von der Schwefelsäure wesentlich grössere Mengen als von der Essigsäure und Milchsäure (um diese drei Säuren handelt es sich doch im Wesentlichen; die Salzsäure und Oxalsäure finden seltener für Schwellzwecke Verwendung) aufgenommen werden, ist um so bedenklicher, weil die Schwefelsäure an und für sich, wenn sie in das Leder gelangt, eine nachtheiligere Wirkung als die anderen genannten Säuren ausüben wird. Die Verwendung von Schwefelsäure ist für Schwellzwecke überhaupt nicht sehr räthlich, weil selbst bei sachgemässer Verwendung es sich nicht vermeiden lässt, dass das Leder freie Schwefelsäure enthält; selbst geringe Mengen derselben werden aber geeignet sein, einen gewissen schädlichen Einfluss auszuüben; dem Auge wird derselbe sich allerdings nicht ohne Weiteres bemerkbar

machen. Es ist räthlicher, wenn man in den Fällen, wo die in den Gerbebrühen gebildete Säure zur Erzielung einer genügenden Schwellwirkung nicht ausreicht und wo man zur Erhöhung der Schwellwirkung Säuren zusetzen muss, bez. besonders für diesen Zweck hergestellte Schwellflüssigkeiten verwendet, hierzu nicht die Schwefelsäure, sondern dieselben Säuren, die sich auch in den natürlichen Sauerbrühen durch Gährung gebildet haben: die Milchsäure, und die Essigsäure, heranzieht. Es ist zu berücksichtigen, dass von der Milchsäure etwa nur die Hälfte (auf Säuren von gleichem Gehalt bezogen) von der Schwefelsäuremenge erforderlich ist und dass die Nichtverwendung von Schwefelsäure im Interesse der Qualität ist, dass also ein solches Leder dann auch einen höheren Werth besitzt.

Milchsäure in der Gerberei bespricht J. Paessler und Blumenthal (D. Gerberzg. 1902 Nr. 109 u. 110). Das von Beckers & Cp. in Kempen hergestellte „Vegetalin, natürliche Milchsäure zum Entkalken, Beizen und Schwellen“, wird aus dem Abwasser der Conserven-, besonders der Sauerkrautfabrikation gewonnen und enthält mannigfache Nebenproducte, während die aus verzuckerter Stärke oder Milch durch Reinculturen erhaltene Milchsäure als reine Milchsäure aufzufassen ist.

Holzessig als Schwellmittel. Nach V. Bögh (Ledermarkt 1902, 158) erwies sich theilweise gereinigter Holzessig bei der Schwellung der Haut vortheilhaft, indem er die Hautsubstanz nicht angriff, antiseptisch wirkte und höheres Gewichts-Rendement lieferte.

Erodin, als Ersatz der Hundekothbeize, ist nach M. Smaie (Gerber 1902, 246) nicht empfehlenswerth, Popp und Becker (das. S. 310) vertheidigen dasselbe.

Bisulfithaltige Gerbextracte sind nach G. Parker (Ledermarkt 1902, 49) nicht schädlich für Leder.

Schnellgerbung bespricht P. v. Schröder (Ledermarkt 1902, 15). Beim Gerbprocess, welcher als eine Adsorptionserscheinung oder als Bildung einer festen Lösung von Gerbstoffen mit der Hautsubstanz aufgefasst wird, bilden sich Gleichgewichtszustände zwischen Hautmaterial und Gerbstofflösung, welche einerseits von dem Schwellungszustand der Haut, andererseits von der Concentration der Gerstofflösung bedingt werden. Bringt man Haut und Gerbstoff zusammen, so ist die Geschwindigkeit der Gerbstoffaufnahme im Anfang sehr gross und nimmt bis zu dem Punkte, wo die Concentration der Gerbstofflösung in der Haut gleich der Concentration der Brühe ausserhalb der Haut ist, allmählich ab. Tritt eine Störung dieses Gleichgewichtszustandes durch Veränderung eines der beiden Factoren des Gleichgewichtes, Haut und Gerbstoff, ein, so hat dies eine Verschiebung derselben in dem Sinne zur Folge, der der Störung entgegenwirkt. Der Gleichgewichtszustand ist auch abhängig von Temperatur und Druck, und es lässt sich die Geschwindigkeit der Gerbstoffaufnahme bis zum Gleichgewichtszustande hin durch Aenderung der Concentration, des Druckes, der Temperatur u. s. w. innerhalb

gewisser Grenzen nach Belieben regeln. Mechanische Bewegung wirkt günstig auf die Dauer der Gerbung, indem die geringe Diffusionsgeschwindigkeit der Gerbstoffe, welche als Colloide angesehen werden, eine Erhöhung erleidet. Durch die Gerbung entsteht in der Haut eine für das weitere Eindringen des Gerbstoffs undurchlässige Schicht, welche aber äusserst empfindlich gegen jedwede mechanische Verletzung ist. Tritt aber eine solche Verletzung ein, so kann wieder Gerbstoff in die Haut diffundiren; ersteres geschieht durch Bewegung im Fass fortwährend. Das Eindringen des Gerbstoffs in die Haut erfolgt auf Grund des osmotischen Druckes. Je grösser die Concentration der Lösung, desto höher ist der osmotische Druck. Bewegung der Brühen gleicht die Concentrationsverschiedenheit aus und erhöht durch Quetschung und Dehnung der Haut bedeutend den Gerbeffect. Da bei der Gerbstoffaufnahme Wärmeentwickelung eintritt, so muss nach dem Le Chatelier'schen Princip Temperaturerniedrigung die Geschwindigkeit der Gerbstoffaufnahme günstig beeinflussen und folglich Temperaturerhöhung dieselbe verlangsamen. Die Gerbstoffaufnahme bedingt aber eine Entquellung der Haut, d. h. Wasserabgabe, und diese wird umgekehrt durch Temperaturerhöhung begünstigt. Auch der Druck wirkt auf die Quellungsvorgänge umgekehrt ein wie auf die Gerbstoffaufnahme, und das Endergebniss hängt auch hier davon ab, welcher Einfluss der stärkere ist. Um die Geschwindigkeit der Gerbstoffaufnahme zu erhöhen, setzt man den Brühen Salze zu, deren Lösungen einen hohen osmotischen Druck besitzen, wie Kochsalz, Bittersalz, Alaun, Soda. Zusätze von Alkohol und Glycerin wirken, da sie bessere Lösungsmittel für die Gerbstoffe als Wasser sind, verzögernd auf die Bildung der undurchlässigen Schicht. Eine ähnliche Wirkung ist dem Petroleum und Terpentinöl zuzuschreiben. Letzteres wirkt bei der Fassgerbung auch als Desoxydationsmittel. Am meisten benutzt man die Erhöhung der Concentration der Gerbebrühen zur Steigerung der Geschwindigkeit des Gerbprocesses, zu welchem Zwecke die gerbstoffreichen exotischen Gerbmaterialien, vor Allem das Quebrachoholz, sich besonders eignen.

Valdivialeder untersuchte J. Paessler (D. Gerberzg. 1902, Sonderabdr.). Die Thatsache, dass sich das Valdivialeder und zwar nicht nur dem Gewichte nach, sondern auch im Ausschnitte, so günstig im Preise stellt, ist in erster Linie auf die vortheilhaften Productionsverhältnisse in Chile, namentlich auf die niedrigen Häute- und Gerbmaterialpreise, zurückzuführen. Ein weiterer Factor, welcher aber von viel geringerem Einfluss ist, ist der, dass das Valdivialeder die Neigung, beim Lagern im angefeuchteten und vor Austrocknung geschützten Zustande Schimmelbildung zu zeigen, in viel geringerem Maasse besitzt als unser einheimisches Sohlleder (unter der Voraussetzung, dass dieses nicht mit antiseptischen Mitteln präparirt ist). Es kann sich mithin in derartigen Fällen bei Valdivialeder ein höherer Wassergehalt der Beurtheilung nach äusseren Merkmalen viel leichter entziehen, als dies sonst der Fall ist, und dies ermöglicht wieder die Stellung eines niedrigen

Preises. Die anderen am Anfange der Ausführungen mitgetheilten Vermuthungen haben sich jedoch nicht bestätigt.

Verfahren, um auf Platten aufgespannte Felle gleichmässig und nur auf der Narbenseite zu färben, von R. Rieder (D. R. P. Nr. 136 269) ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Farbstofflösung in geeigneter Weise über die auf Platten gespannten Felle laufen lässt.

Färben von Leder mit Titansalzen vor dem Fertiggerben. Nach C. Dreher (D. R. P. Nr. 126 598) werden die Häute, bevor sie fertig gegerbt sind, abwechselnd mit Gerbstoffen und 1proc. Titansalzlösungen, z. B. Titanalkalioxalaten, -tartraten oder -fluoriden behandelt, welche wiederholt benutzt werden können; das letzte Bad, welchem z. B. Farbholzauskochung zugesetzt werden kann, wird bei etwa 40° angewandt. Die erhaltenen schönen ledergelben Farbtöne sind echt gegen Licht, Luft, Alkali und Seife und eignen sich besonders für Ledersorten, welcher starker Abnutzung ausgesetzt sind, wie Sattel-, Riemen- und Schuhleder. (Vgl. Z. angew. 1902, 293.)

Verfahren zur Herstellung von Lösungen der Titansäure in Milchsäure bez. von Verbindungen der Titansäure mit Milchsäure von C. Dreher (D. R. P. Nr. 136 009) ist dadurch gekennzeichnet, dass man oxalsaure oder salzsaure Lösungen von Titansäure mit die Oxalsäure bez. Salzsäure nicht fällenden milchsauren Salzen behandelt. 1. Man versetzt die Lösung von 10 g Titankaliumoxalat im Liter Wasser mit 30 g Milchsäure 50proc. und neutralisirt die Lösung zunächst mit der zur Neutralisation der Milchsäure berechneten Menge Alkali, also z. B. mit der Lösung von 6,6 g Aetznatron. — 2. Man löst 1 Th. getrocknetes Titansäurehydrat $Ti(OH)_4$ in 2 Vol. concentrirter Salzsäure und versetzt mit 7 Vol. milchsaurem Natron, enthaltend 450 Th. milchsaures Natron in 1000 Th. Wasser, und erwärmt kurz. — 3. Man versetzt die gleiche Lösung von Titansäure in Salzsäure wie unter Nr. 2 mit einer Lösung von 15 Th. milchsaurem Kalk (krystallisirt) in 100 Th. Wasser. Es ist noch zu bemerken, dass die entsprechende Umsetzung von Titanlösungen mit Acetaten und Formiaten nicht gelingt, vielmehr in diesem Falle beim Erwärmen die Titansäure ausfällt. — Um aus den sauren Lösungen neutrale milchsaure Lösungen der Titansäure zu erhalten, werden die nach Vorstehendem erhaltenen, noch sauer reagirenden Lösungen, und zwar (1) mit Alkali oder Alkalicarbonat und (2 und 3) entweder mit Alkali oder Alkalicarbonat oder auch Erdalkali oder Erdalkalicarbonat neutralisirt. Die letzteren gehen beim Erwärmen mit in Lösung, so lange überschüssige Säure vorhanden ist. — Die erhaltenen neutralen Lösungen lassen sich unverändert bis zur Trockne eindampfen; dabei ergeben die mit Alkalilactaten umgesetzten und neutralisirten Lösungen sehr zerfliessliche Krystallbreie, die mit Alkali und Erdalkalilactat oder Erdalkalilactat allein erhaltenen neutralen Titanlösungen feste, krystallisirbare Producte, die sehr leicht wieder in Wasser löslich sind. — Die Salzsäure ist bei den erhaltenen Producten als Alkalisalz oder

Erdalkalisalz (als Chlornatrium bei Beispiel 2, als Chlorcalcium bei Beispiel 3) enthalten; die Oxalsäure als Alkalisalz (Beispiel 1 als Natriumoxalat). Der Gehalt an diesen Salzen ist von keinerlei schädlichem Einfluss auf die Anwendung der neuen Salze in der Färberei und überhaupt deshalb unwesentlich. — Die Umsetzung der Lösungen der Titansäure in Schwefelsäure oder Alkalibisulfaten mit milchsauren Salzen ist praktisch werthlos, da Titansäure in Schwefelsäure bez. Alkalibisulfaten sich nur in grossem Ueberschuss der Säure löst und deshalb zur Umsetzung in die Lactate ein grosser Ueberschuss an Alkalilactat erforderlich wäre. — Die billigste und einfachste Umsetzung der Titansäure in Lactate ist die aus salzsaurer Lösung der Titansäure mit irgend einem wasserlöslichen Lactat, und da auch länger gelagerte oder getrocknete Titansäure sich glatt, und zwar 1 Mol. Titansäure mit 4 Mol. Salzsäure (HCl), wenn mit concentrirter Säure und bei mässiger Wärme behandelt, löst, so können durch Umsetzung mit 4 Mol. eines Alkalisalzes oder Erdalkalisalzes der Milchsäure leicht und glatt jeweils unter Verwendung von 4 Mol. Milchsäure als solche oder als milchsaure Salze die sauren Titanlactate und daraus durch einfache Neutralisation mit Alkali, Alkalicarbonat, Erdalkali oder Erdalkalicarbonat die neutralen Titansalze erhalten werden. — Wenn man nun je eine Probe Leder, z. B. lohgares Leder mit einer verdünnten Lösung, enthaltend jeweils die molecular entsprechenden Mengen Salzsäure, Oxalsäure und Milchsäure, behandelt, z. B. je eine Probe jeweils mit einer Lösung von 1,26 g Oxalsäure krystallisirt, 1,8 cc Salzsäure 40 Vol. oder 3,6 Th. Milchsäure 50 Gewichtsprocente in 100 cc Wasser $^1/_4$ Stunde bei 40°, so bemerkt man, dass das Leder in der Oxalsäure stark geschrumpft ist und noch stärker in der Salzsäure, dagegen die Probe in der Milchsäure sich nicht merklich verändert hat. — Hieraus ist zu schliessen, dass Milchsäure und damit auch alle, selbst die sauren milchsauren Titansalze beim Färben auf Leder dieses weniger stark angreifen als Salzsäure und Oxalsäure und natürlich die entsprechenden sauren (salzsauren oder oxalsauren) Titansäurelösungen. In der Kälte ist der Unterschied der Einwirkung der verschiedenen Säuren und deren Salze natürlich nicht so deutlich, nichtsdestoweniger wurde wiederholt festgestellt, dass mit Titansäureoxalaten, ohne Hilfssalze gefärbtes lohgares Leder beim Zurichten weit weniger elastisch sich zeigte und nach dem Trocknen leichter zerreissbar war wie Rohleder oder mit Anilinfarben gefärbtes Leder. Mit sauren Titansäure-Milchsäure-Lösungen gefärbte Leder zeigten gegen Rohleder weit geringere Veränderung, mit neutralen Lactaten gefärbte überhaupt keine. — Die Lactate färben überdies bei gleichem Titangehalt und unter sonst gleichen Arbeitsbedingungen stärker wie die entsprechenden Oxalate, und es kann mit Lactaten ohne Zerstörung des Leders warm gefärbt und dadurch die Färbung weiter gefördert werden, während Oxalate die Leder warm zu stark angreifen. — Mit den Lactaten, besonders den neutralen, die noch stärker färben wie die entsprechenden sauren Salze, kann überdies auch Leder gebürstet werden, da sie selbst in concentrirten Lösungen,

wie sie zum Bürsten angewendet werden müssen, das Leder nicht angreifen.

Maschine zum Färben von Leder von Loussial (D. R. P. Nr. 127 904).

Zum Färben von Handschuhen werden nach J. Müller (D. R. P. Nr. 131 280) 1000 Th. Benzin mit 15 Th. einer fettlöslichen Anilinfarbe von dem gewünschten Farbenton vermischt, und zwar in der Weise, dass zunächst die fettlösliche Anilinfarbe im kochenden Wasserbade aufgelöst und die Lösung alsdann dem angewärmten Benzin zugesetzt wird. Man stellt sodann einen Brei aus etwa 10 bis 15 Th. medicinischem Seifenpulver und 40 bis 60 Th. Spiritus durch Anrühren in der Kälte her und setzt denselben der vorher bereiteten Benzinlösung der Anilinfarbe im angegebenen Mengenverhältniss zu. Die fertige Mischung wird dann in eine Schale gegossen und zur völligen Lösung im heissen Wasserbade eine Minute lang erhitzt. — Das Färben der Handschuhe geschieht nun, nachdem sie in bekannter Weise vorher über Formen gesteckt und mittels Benzin gereinigt worden sind, je nach der Grundfarbe der Handschuhe auf zweierlei Weise. Ist die Grundfarbe der Handschuhe weiss, so werden sie in die vorbeschriebene Mischung getaucht und gründlich in ihr gewaschen oder durchgespült, worauf sie aus der Farbe herausgenommen und unter fortwährendem Reiben mit der Hand getrocknet werden. Ist der Handschuh aber von kräftigerem Leder, und ist er schon an sich gefärbt, so wird die Farbenmischung nach der Reinigung des ersteren mit einem Pinsel vorsichtig und gleichmässig aufgetragen.

Zum Bemalen und Färben von Leder werden nach C. Riedel (D. R. P. Nr. 123 863) die mit einer Lösung von Anilinfarben und Eisenvitriol bemalten Gegenstände mit wässerigem Ammoniak behandelt, wodurch die Farben licht- und luftecht, sowie unverwaschbar werden sollen.

Metallisiren von Geweben, Leder u. dgl. in ihrer ganzen Dicke. Nach C. Danilevsky (D. R. P. Nr. 131 060) wird das Gewebe ausgelaugt oder gekocht in einer geeigneten sauren oder alkalischen Flüssigkeit, je nach der Natur des Gewebes und dem Charakter der aus dem Gewebe zu entfernenden Fremdkörper. Bevor das Gewebe in das elektrolytische Bad eingeführt wird, bringt man die eine Seite des Gewebes in innige Berührung mit einer leitenden Schicht, welche als negativer Pol dient. Als Anode kommt eine Metallplatte des im Bade vorhandenen Metalls zur Anwendung. Der Strom erhält eine solche Spannung und Stärke, dass das Metall sich in krystallinischer Form ausscheidet.

Herstellung farbiger Lederpressungen. Nach W. Knoll (D. R. P. Nr. 129 002) wird auf naturellem Leder mittels der Stanze das Dessin zunächst leicht vorgedruckt. Hierauf wird die Dessinfläche mit Farben, die mit Harz vermengt sind, mittels Schablone oder von Hand colorirt und dann ohne Rücksicht auf die Colorirung gefärbt oder gebeizt.

Schliesslich erfolgt mittels Stempels und Matrize in bekannter Weise die Warmpressung des Leders.

Herstellung eines Lackanstrichs auf der unabgeschabten, also im natürlichen Zustande belassenen Narbenseite des Leders. Nach Nach G. S. Wolff (D. R. P. Nr. 133 477) wird die unabgeschabte Narbenseite des Leders zunächst mit einem Firniss überzogen, welcher Lösungen von Sapotilgummi, indischem Gummi und Campher in Terpentinöl enthält. Alsdann wird eine zweite, obere Schicht aufgetragen, welche aus einem Gemisch eines Firnisses mit Campherlösung und einem Trockenmittel besteht.

Nach dem Zusatze (D. R. P. Nr. 134 684) bringt man an Stelle der Gummilösungen Lösungen von Pyroxylin (Celluloid) in Amylacetat für die erste Firnisslösung zur Anwendung.

Lackiren von Leder. Nach D. Sohn (D. R. P. Nr. 131 493) wird das Leder mittels eines Gemisches von Leinöl, Kopal und Kienruss mehrere Male grundirt und hierauf mit einem aus Leinöl, gelöstem Kautschuk, Bleiweiss und Kienruss bestehenden Lack wiederholt überzogen. Schliesslich wird ein zweiter Lack aufgebracht, der aus Japanlack, Kutschenlack und Kautschuklösung besteht.

Metallsalze in der Lederfärberei. Nach E. Stiasny (Gerber 1902, 272) färben Titansalze sehr ausgiebig und geben die feurigsten Töne, Molybdänsalze verhelfen zu weniger lebhaften und weniger rothstichigen Nüancen, während Wolfram wenig ausgiebig und hellgelbfärbend wirkt. Das Vanadinsalz gibt schon in sehr geringer Concentration grüne Töne, bei etwas stärkerem Bad grünschwarze Färbungen. Durch minimale Zusätze zu anderen Metallsalzlösungen lassen sich mit Vanadin sehr feine Abtönungen hervorrufen. Vielfältiger und reicher wird das Nüanciren, wenn man mit Chrom-, Zinn-, Antimon- u. s. w. Salzen arbeitet, indem man geringe Mengen dieser Lösungen dem färbenden Schwermetallsalzbad zusetzt. Bichromat tönt dabei sehr sanft nach Braun ab, Zinnchlorür gibt helle Nüancen, Zinncomposition gelbe Töne. — Eine weitere Anwendung können die Titan-, Molybdän- u. s. w. Salze finden, wenn man sie nach einem Farbholzbad in Anwendung bringt; besonders Rothholz- und Gelbholzabkochungen eignen sich dazu, solche Nüancen in grosser Wahl zu erzielen. — Ausgedehntere Färbversuche wurden auf sumachgarem Spaltleder (skivers) und auf chromgarem Leder ausgeführt, und zwar wurde nach einigen vergleichenden Proben hauptsächlich mit Titan- und Molybdänsalzen gefärbt, da diese beiden in erster Linie praktisch in Betracht kommen können. Das Resultat dieser Versuche lässt sich dahin zusammenfassen, dass die alleinige Wirkung der Metallsalzfärbung nicht geeignet ist, den Anilinfärbungen Concurrenz zu machen, dass aber ein Vorfärben mit wenig Metallsalz (in 0,05proc. Lösung) und Nachfärben in schwachen Anilinfarbbädern (ebenfalls in etwa 0,05proc. Lösung) tiefe, satte Töne gibt, deren Herstellung wahrscheinlich viel billiger zu stehen kommt, als wenn man mit Anilinfarbstoffen allein arbeiten würde.

Zum Härten und gleichzeitigen Wasserdichtmachen von Chromleder. Nach E. Köster (D. R. P. Nr. 130744) wird bei der Chromgerbung nach dem Zweibadverfahren die Haut vor der vollständigen Durchgerbung bez. Reduction der chromsauren Salze im zweiten Bade aus letzterem herausgenommen und alsdann der nochmaligen Einwirkung einer nunmehr auf über 100° erhitzten Natriumthiosulfatlösung ausgesetzt.

Zur Darstellung von künstlichem Leder werden nach G. S. Falkenstein (D. R. P. Nr. 120614) zwei ungleichartige Materialien, wie ein Gewebe und ein schwammiges, zellenartiges bez. poröses Material, wie Watte, verwendet. Diese Materialien werden gemeinsam durch ein Salz- und Schwefelsäurebad geführt, und durch die Einwirkung dieses Bades unlöslich mit einander vereinigt. Das zellige schwammige Material wird hierbei ausserdem in eine lederartige Masse übergeführt, wogegen das Gewebe durch die Säuren nicht angegriffen wird und unverändert bleibt. Durch nachheriges Auswaschen der Säure und Ausfüllen der Poren der lederartigen Masse mit einer aus Glycerin, Leinöl, Mehl und Degras bestehenden Mischung wird die Masse weich und geschmeidig und für den Gebrauch geeignet gemacht. Die Oberfläche des künstlichen Leders wird hierauf durch Pressen geglättet und erforderlichenfalls mit Nachahmungen der Structur der verschiedenartigen Lederarten versehen.

Herstellung von künstlichem Leder. Nach Koch & Cp. (D. R. P. Nr. 127683) besteht das Verfahren darin, dass das zerkleinerte Leder auf einem endlosen Transporttuch zunächst gleichförmig ausgebreitet, alsdann erst genetzt und mit Klebstoff durchtränkt wird, worauf die so behandelten Lederstückchen durch Press- und Trockenwalzen zu einer zusammenhängenden Masse vereinigt werden, die einer Aufwickeltrommel in Form eines breiten Bandes zugeführt werden kann.

Verfahren zur Herstellung von künstlichem Leder durch Imprägniren von Geweben mit wolliger oder filzähnlicher Oberfläche. Nach Gevaërt-Naert (D. R. P. Nr. 127422) wird ein gerauhtes, auf den Oberflächen wollig oder filzähnlich gemachtes Gewebe mit einer Lösung von Cellulose-Xanthogenat (Viscose), welche aus Cellulose durch Behandeln mit Aetznatron und Schwefelkohlenstoff hergestellt wird, im Vacuum imprägnirt und die Cellulose durch Dampf fixirt. Alsdann folgt eine Imprägnirung im Vacuum mit Lösungen von Kautschuk und Guttapercha in Schwefelkohlenstoff oder Benzin unter Zusatz von Asphalt oder Dammarharz. Das so erhaltene künstliche Leder soll zu Schuhen, Treibriemen, Wagendecken, Gamaschen und Möbeln verwendet werden.

Leim. Verfahren zur continuirlichen Herstellung von stab- oder streifenförmigem Leim. Nach L. Kelsey (D. R. P. Nr. 126608) wird heissflüssige Leimmasse durch rasche Abkühlung in einen zähflüssigen, halbfesten Zustand übergeführt und als-

dann durch eine mit Löchern versehene Platte gepresst, wodurch man leicht zu trocknende Streifen erhält.

Verfahren zur Erzeugung von Perlmutterglanz auf Gelatinefolien. Nach Poussolle (D. R. P. Nr. 126 675) wird wässerige Gelatinelösung mit Bromammonium versetzt und das nach dem Trocknen erhaltene Product in eine Silbernitratlösung eingetaucht, worauf man die Gelatine nochmals trocknet, alsdann mit einer Collodiumlösung überzieht und wiederum trocknen lässt.

Herstellung unlöslicher Gelatinefolien. Nach Erste Offenbacher Gelatine-Folien-Fabrik, Koch und Liebmann (D. R. P. Nr. 128 035) werden Glasplatten, die mit Soda, Holzasche und Talk gereinigt und in erwärmtem Zustande durch eine Lösung von Kautschuk in Benzin gezogen wurden, mit einer Gelatinelösung überzogen und nach dem Trocknen in eine Lösung von essigsaurer Thonerde eingetaucht. Nach abermaligem Trocknen wird der Gelatineüberzug von der Glasplatte abgezogen.

Herstellung in Leimformen gegossener Zierstücke für Möbel. Nach A. Keil (D. R. P. Nr. 135 055) bestehen die Stücke aus einer Mischung von weissem Marmorcement und Gips, welcher behufs Erhärtung der Masse und leichter Verbindung mit Holz, Melasse und Dextrin zugesetzt ist.

Herstellung eines Ersatzmittels für thierischen Leim. Nach J. Wetzel (D. R. P. Nr. 130 730) wird Stärkemehl in alkalischer Keratinlösung und Wasserglas gelöst. Aus dieser Lösung wird Keratin und Kieselsäurehydrat durch Zusatz von Essigsäure oder Oxalsäure ausgefällt. Das Klebmittel wird vorzugsweise zum Befestigen von Farben auf Papier benutzt. Hierbei soll das Keratin dem Papier die erforderliche Härte, das Kieselsäurehydrat die Porosität ertheilen.

Gelatine enthält nach E. Levy (Med. Wochenschr. 1902, 130) zuweilen Tetanuskeime.

Untersuchung von Leim und Gelatine bespricht A. Müller (Z. angew. 1902, 482).

Herstellung eines flüssigen Klebstoffes. Nach D. Morck (D. R. P. Nr. 131 494) wird der mit Formaldehyd versetzten Leimlösung vor dem Erstarren eine flüchtige Säure, wie Essigsäure, Salzsäure, Salpetersäure u. dgl. zugemischt.

Herstellung eines Klebmittels. Nach J. Grosspietsch (D. R. P. Nr. 132 895) wird einer durch Kochen verdickten Mischung von Caseïn, Ricinusöl und Leinöl Alaun, Candiszucker und Dextrin zugesetzt und die Masse ein zweites Mal bis zur Bildung eines homogenen Breies gekocht. Schliesslich wird der Masse noch Wasserglas zugefügt.

Klebstoff aus Kleie und anderen Getreideabfällen. Nach Bossert (D. R. P. Nr. 132 777) wird aus der durch Kochen der Getreideabfälle mit Kalkwasser erhaltenen Lösung ein dextrinartiges Product durch Zusatz von Säuren oder Alkohol in bekannter Weise aus-

gefällt. Die von dem Niederschlag abgetrennten Mutterlaugen werden nach erfolgter Klärung und Entfärbung zwecks Gewinnung eines dem Gummiarabicum ähnlichen Klebstoffes eingedampft.

Holzconservirung.

Imprägnirung von Holz- und sonstigen Faserstoffen. Nach F. Hasselmann (D. R. P. Nr. 134 178) werden Holz, Torf u. dgl. zuerst mit einer siedenden Lösung von schwefelsaurer Thonerde und Eisenvitriol behandelt, der nach einiger Zeit Kainitlösung zugesetzt wird, worauf mehrere Stunden auf 135 bis 140° bei einem Druck von $2^1/_2$ bis 3 Atmosphären erhitzt wird.

Imprägniren von Langhölzern. Nach G. F. Lebioda (D. R. P. Nr. 128 197) sind einzelne herausnehmbare Rohre für jeden Kolben der Glockenschneiden angeordnet, wobei sämmtliche Kämme vor dem Kolben, hinter dem Kolben, sowie diejenigen, aus welchen die Flüssigkeit durch die hohle Kolbenstange in das Holz eindringt, unter einander und mit geeigneten Behältern verbunden sind.

Imprägniren von Holz. Nach L. Kester (D. R. P. Nr. 130 944) wird ein Gemenge der Lösungen zweier Salze, die bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht verändern und bei höherer Temperatur ein unlösliches Salz bilden, in das Holz bei gewöhnlicher Temperatur eingesperrt und alsdann das Holz auf eine höhere Temperatur erhitzt.

Imprägniren von Holz u. dgl. mit Flüssigkeiten von verschiedenem specifischen Gewicht. Nach T. Giussani (D. R. P. Nr. 132 202) wird das durch Eintauchen in eine über 100° erhitzte Flüssigkeit evacuirte Holz auf einander folgend in zwei über einander geschichtete nicht mit einander mischbare Flüssigkeiten eingetaucht. Als Imprägnirflüssigkeiten werden einerseits Kreosot, andererseits Zinkchlorürlösungen verwendet.

Verfahren zum Conserviren von Holz. Nach A. Bevier (D. R. P. Nr. 136 621) wird das Holz zuerst unter Druck auf höhere Temperaturen erhitzt (vulcanisirt) und sodann mit einer desinficirenden Mischung, z. B. aus Kreosot und Harz, zweckmässig mit Formaldehydzusatz, imprägnirt.

Färben oder Imprägniren von Holz. Nach J. Pfister (D. R. P. Nr. 133 974) wird das in einem mit der Farb- oder Imprägnirflüssigkeit gefüllten Behälter liegende Holz zunächst an einem Ende mit einer wasserdichten Kappe abgedeckt, dann unter Druck gesetzt, hierauf an der anderen Hirnfläche mit der Kappe versehen und nochmals dem Druck in der Flüssigkeit unterworfen.

Apparat zum Imprägniren von Holz nach T. Giussani (D. R. P. Nr. 128 245). Der Apparat besteht aus zwei offenen Behältern, von denen der eine für die Aufnahme der erhitzten Evacuirungsflüssigkeit, der andere hingegen für die Aufnahme der Imprägnirflüssigkeit bestimmt ist.

Zum Imprägniren von Holz wird nach H. Straschun (D. R. P. Nr. 129 003) Holz in einem Behälter einer Luftverdünnung ausgesetzt, welche eine solche Höhe erreicht (0,01 Atm.), dass durch die Luftverdünnung allein die Feuchtigkeit aus den Holzporen entfernt wird, so dass die Imprägnirflüssigkeit allein durch den Atmosphärendruck in in alle Theile des Holzes eingepresst wird.

Conserviren und gleichzeitiges Färben von Holz. Nach G. Feyerabendt (D. R. P. Nr. 134 939) wird das Holz mit einer Lösung von Natriumaluminat, welche überschüssige Thonerde enthält, bei 130 bis 150° unter Druck gekocht, worauf das Holz kräftig ausgewaschen wird.

Verhinderung des Reissens von Harthölzern, insbesondere von Buchenschwellen. Nach O. Mauthner (D. R. P. Nr. 132 167) werden in die Schwellen in einer eine möglichst grosse Zahl von Spaltflächen durchdringenden Richtung mit Schraubengewinde versehene Holzbolzen eingeschraubt. Hierdurch soll das Reissen der Schwellen in wirksamerer Weise verhütet werden, als durch die bekannten Mittel: S-förmige Klammern, Dübel oder glatte eiserne Schraubenbolzen.

Herstellung eines Cedernholzersatzes. Nach A. Goldsobel (D. R. P. Nr. 126 613) wird, um Holz leichter bearbeiten zu können, es mit Paraffin, Stearin, Ceresin o. dgl. durchtränkt, und alsdann wird nach erfolgter Beararbeitung des Holzes das Tränkungsmittel wieder ausgelaugt.

Herstellung von künstlichem Holz. Nach E. Helbing (D. R. P. Nr. 128 728) wird Torfmasse unter Erhaltung der natürlichen Faserungen ausgewaschen, die zurückbleibende feuchte Masse mit einer Michung von Kalkhydrat und einer Aluminiumverbindung, wie z. B. schwefelsaurer Thonerde, vermengt und im feuchten Zustande kurze Zeit gepresst, worauf die schliessliche Erhärtung an der atmosphärischen Luft erfolgt.

Abfallverwerthung.

Verfahren zum Verarbeiten von Schlachtblut zu einem Dünge- oder Futtermittel durch Behandeln des Blutes mit sauer reagirenden Salzen, Gerinnenmachen des Blutes durch Wärme, Ableitung des Blutwassers und Trocknen der geronnenen Masse, von E. Richter (D. R. P. Nr. 128 317), ist dadurch gekennzeichnet, dass das Blut vor dem Gerinnenmachen mit einer geringen, zur Gerinnung des Blutes nicht ausreichenden Menge (etwa 1 Proc.) einer Lösung von saurem schwefelsaurem Natron (von etwa 36° Bé.) versetzt wird.

Verfahren zur Geruchlosmachung der bei Umwandlung von Thiertheilen aller Art in Dungpulver beim Trocknen entstehenden Dämpfe von E. Clarenbach (D. R. P. Nr. 127 383), darin bestehend, dass gleichzeitig mit dem Wassergehalt der Thiertheile ein geringer Procentsatz Terpentinöl zur Verdampfung gebracht und

eine Mischung der Wasserdämpfe mit dem Terpentingase herbeigeführt wird.

Verfahren zur Verarbeitung von Thierkadavern und Kadavertheilen auf Düngemittel von W. Stöffen (D.R.P. Nr. 127 296) ist gekennzeichnet durch das Erhitzen der Kadaver mit verdünnter Schwefelsäure in Gegenwart von Kalisalzen. Auf 200 k Fleisch nimmt man beispielsweise 20 k Kalidüngesalz mit einem Gehalt von 40 Proc. reinem Kali, 15 k concentrirte Schwefelsäure und 100 k Wasser. Man erhitzt in einem gewöhnlichen säurefesten Kessel mit Ablasshahn so lange auf 70 bis 80°, als sich noch Fett auf der Oberfläche der Flüssigkeit abscheidet. Das Fett wird abgeschöpft. Falls das Fleisch kein Fett enthält, erhitzt man so lange bei der angegebenen Temperatur, bis das Fleisch vollständig durch und durch weich geworden ist. Nun lässt man die Brühe ablaufen, erwärmt weiter in dem Kessel, bis der Rückstand trocken ist, und siebt denselben, womit der Dünger fertiggestellt ist. Werden Knochen mit verarbeitet, so zerschlägt man dieselben vorher. Die abgezogene Brühe lässt man absetzen, dampft die klare Flüssigkeit ein, bis sie eine Concentration von 20° Bé. hat, und benutzt sie sodann an Stelle von Wasser bei der nächsten Füllung des Kessels.

Verfahren zur Gewinnung von Fett und Düngstoffen aus Fäkalien und Gemischen mit Urin u. dgl. von Beck & Henkel (D.R.P. Nr. 122 921) ist dadurch gekennzeichnet, dass die in Fäulniss übergegangenen Fäkalien nach Austreibung des Ammoniaks und der Kohlensäure durch Destillation (gegebenenfalls nach Zusatz von Kalk) mit Schwefelsäure, schwefliger Säure oder Salzsäure versetzt werden behufs Scheidung in einen festen und einen flüssigen Theil, worauf dann nach Abfiltrirung der feste Theil getrocknet und durch Ausziehen mittels Benzin o. dgl. in Fett und Düngstoff zerlegt, der flüssige Theil aber gegebenenfalls durch Zusatz von Kalk oder Magnesia auf Phosphat verarbeitet wird.

Verfahren zur Unschädlich- und Nutzbarmachung der Abfälle von Schlachthäusern und Abdeckereien mittels gebrannten Kalkes in geschlossenen Räumen von R. Plönnis (D. R. P. Nr. 122 922) ist dadurch gekennzeichnet, dass die in frischem Zustande mit grösseren Mengen von gebranntem Kalk gemischten Abfälle im geschlossenen Raume stark zusammengepresst längere Zeit bis zur völligen Zersetzung aufbewahrt werden.

Verfahren zur Desinfection, Waschung und Trocknung von Müllabfällen von J. Messinger (D.R.P. Nr. 125 610) ist dadurch gekennzeichnet, dass die Abfallstoffe während des Sichtens, das in einem rotirenden Cylinder zum Zweck der Trennung der grösseren Beimengungen von den Aschebestandtheilen u. dgl. geschieht, mit heisser Flüssigkeit zwecks Zerstörung der darin enthaltenen Bakterien und gleichzeitiger Wegschwemmung der Aschebestandtheile aus dem Cylinder behandelt werden, während die zurückbleibenden grösseren Beimengungen einer heftigen Trocknung unterworfen werden, zum Zwecke, dieselbe in

einem die Gesundheit nicht mehr schädigenden Zustande ihrer Weiterverwerthung zuzuführen.

Verfahren zur Entfettung bei Herstellung von Fischguano von J. Carstairs (D. R. P. Nr. 131 962) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Mischungen eines Fettlösungsmittels mit Aethyl- oder Methylalkohol, mit oder ohne Zusatz einer geringen Menge von Aceton, auf getrocknete und zerkleinerte Fische in Dampfform einwirken lässt.

Verfahren zum Veraschen von organische Substanzen und anorganische Salze enthaltenden flüssigen Abfallstoffen (Melasseschlempe, Osmosewasserschlempe, ausgenutzte Cellulosekochlaugen u. dgl.) in offenen Flammöfen unter Zusatz von leicht brennbaren aufsaugungsfähigen Stoffen (Sägespäne, Torf, Korkabfälle, Gerbstoffabfälle, Celluloseabfälle u. s. w.), welche Stoffe, um ein rascheres Entzünden der flüssigen Abfallstoffe zu bewirken, der mässig (am zweckmässigsten unter 30° B.) eingedickten Masse (eventuell im Verbrennungsofen selbst) zugesetzt werden nach J. Szamek (D. R. P. Nr. 130 665).

Verfahren zum Abscheiden von Fetten aus warmen Ab- oder Spülwässern von W. Wunsch (D. R. P. Nr. 119 419), darin bestehend, dass die Fett enthaltende Flüssigkeit in einem Behälter über Quer- bez. Scheidewände und durch mit letzteren Wänden verbundene Siebe fliesst, derart, dass durch die Wände bez. durch den verzögerten Abfluss eine Abkühlung der Flüssigkeit und allmähliche Gerinnung des Fettes in den durch die Scheidewände gebildeten Abtheilen erreicht wird, wobei sich das abgeschiedene (geronnene) Fett an den Sieben fängt [1]).

Verfahren zum Entfernen von auf der Oberfläche von Abwässern abgeschiedenen Fetttheilen von W. Wunsch (D. R. P. Nr. 123 536), gekennzeichnet durch die Anwendung von auf dem Wasser schwimmenden Geflechten, Besen u. dgl., in welchen sich das Fett sammelt und mit den ersteren abgehoben werden kann.

Verfahren zur Entfernung des als Emulsion im Condensationswasser enthaltenen Maschinenöls von G. Macdonald (D. R. P. Nr. 127 092), dadurch gekennzeichnet, dass ein geeignetes Lösungsmittel für das Schmieröl, welches ein geringeres specifisches Gewicht als Wasser hat, z. B. ein specifisch leichtes Mineralöl (Ligroïn oder Petroläther) oder Rohbenzol mit dem Condensat in innige Berührung gebracht wird, zu dem Zwecke, das Schmieröl in Lösung und auf der Oberfläche des Condensats zur Abscheidung zu bringen.

---

1) Vgl. F. Fischer: Das Wasser, seine Reinigung, Verwendung und Beurtheilung, 3. Aufl. (Berlin 1902), S. 143.

Neue Bücher[1]).

J. Borgmann: Die Chromgerbung. (Berlin, M. Krayn.)

R. Braungart: Der Hopfen als Braumaterial. (München, R. Oldenbourg.) Pr. 25 Mk.

Wird sehr verschieden beurtheilt.

M. Delbrück und G. Heinzelmann: Jahrbuch des Vereins der Spiritusfabrikanten in Deutschland für 1902. (Berlin, P. Parey.)

Ein werthvoller Ergänzungsband zur Zeitschrift für Spiritusindustrie.

Ferd. Fischer: Lehrbuch der chemischen Technologie. (Leipzig, O. Wigand.) Pr. 7 Mk.

Auf 293 Seiten mit 188 Abbildungen gibt Verf. einen kurzen Ueberblick über das Gesammtgebiet (also auch über den organischen Theil) der chemischen Technologie. Das Lehrbuch ist wesentlich bestimmt den Studirenden die Repetition zu erleichtern, wird aber auch bereits in der Technik thätigen Chemikern nützlich sein können.

Ferd. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie, Bd. 2, organischer Theil, 15. Aufl. (Leipzig, O. Wigand.)

Vollständig neu bearbeitet.

R. Frühling: Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Producte, Nebenproducte und Hilfssubstanzen. 6. Aufl. (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn.) Pr. 12 Mk.

Die Anleitung ist besonders allen Zuckerfabrik-Laboratorien bestens zu empfehlen.

G. von Georgievics: Lehrbuch der Farbenchemie. 2. Aufl. 1902. (Wien, F. Deuticke.)

Empfehlenswerth.

R. Gnehm: Taschenbuch für die Färberei und Farbenfabrikation. (Berlin, J. Springer.) Pr. 4 Mk.

A. Gröger: Chemisch-technisches Vademecum für Zuckerfabriken 1851 bis 1900. (Verl. der Prerauer Zuckerfabriken.)

---

1) Der leichteren Uebersicht wegen werden alle Bücher, welche nicht dem Verf. des Jahresberichtes eingeschickt wurden und die, welche nicht besonders empfehlenswerth sind, lediglich mit Titel angeführt. F. Fischer.

W. Herzberg: Papierprüfung. (Berlin, J. Springer.) Pr. 10 Mk.

V. Hölbling: Die Fabrikation der Bleichmaterialien. (Berlin, J. Springer.)

J. Jettmar: Praxis und Theorie der Ledererzeugung. (Berlin, J. Springer.) Pr. 10 Mk.

Lassar-Cohn: Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien. 3. Aufl. (Hamburg, Leopold Voss.) 3. Abschn. Pr. 12 Mk.

Der vorliegende 3. Abschnitt des speciellen Theiles behandelt eingehend das Nitriren, Oxydiren und Reduciren in so vortrefflicher Weise, dass auch dieser Theil des Buches jedem Chemiker zu empfehlen ist.

E. Lauber: Praktisches Handbuch des Zeugdrucks. (Leipzig, G. Fock.)

J. Lewkowitsch: Laboratoriumsbuch für die Fett- und Oel-Industrie. (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn.) Pr. 6 Mk.

Das Buch wird Handels- und Nahrungsmittel-Chemikern, sowie den in der Fettindustrie stehenden Fabrikchemikern sehr nützlich sein.

R. Loewenthal: Handbuch der Färberei der Spinnfasern. 2. Aufl. (Berlin, W. & S. Loewenthal.) Pr. 30 Mk.

Das vorliegende zweibändige Werk bildet die deutsche Ausgabe des englischen Handbuchs der Färberei von E. Knecht, Ch. Rawson und R. Loewenthal. Es ist empfehlenswerth.

F. Schönfeld: Die Herstellung obergähriger Biere. (Berlin, P. Parey.)

G. Schultz: Tabellarische Uebersicht der im Handel befindlichen künstlichen organischen Farbstoffe. 4. Aufl. (Berlin, R. Gärtner's Verlag.) Pr. 28 Mk.

Die früheren Auflagen dieses Buches haben schon gezeigt, dass dasselbe für jeden Organiker, besonders für jeden Farbstoffchemiker, sehr werthvoll ist. Die vorliegende Auflage ist bis zur Jetztzeit ergänzt und in jeder Beziehung vortrefflich.

F. C. Theis: Khaki auf Baumwolle und anderen Textilstoffen. Mit 64 Originalfarbmustern. (Berlin, M. Krayn.) Pr. 10 Mk.

Die besonders durch den afrikanischen Krieg und den Chinafeldzug rasch bekannt gewordenen Khakifärbungen werden hier sachgemäss besprochen, besonders wird die Herstellung derselben eingehend beschrieben.

F. C. Theis: Die Breitbleiche baumwollener Gewebe. Mit 122 Abb. (Berlin, M. Krayn.)

Nach einer geschichtlichen Einleitung werden alle wichtigeren Apparate und Verfahren für die Breitbleiche in vortrefflicher Weise behandelt. Das Buch kann als das beste auf diesem Gebiete empfohlen werden.

J. Wiesner: Die Rohstoffe des Pflanzenreiches. 2. Aufl. (Leipzig, W. Engelmann.)

Mit der vorliegenden 11. und 12. Lieferung ist diese neubearbeitete Auflage nunmehr abgeschlossen. Diese mit sehr schönen Abbildungen versehene mikroskopische Rohstofflehre ist durchaus vorzüglich.

O. N. Witt und A. Buntrock: Chemische Technologie der Gespinnstfasern, ihre Geschichte, Gewinnung, Verarbeitung und Veredelung. (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn.)

Die vorliegende 3. Lieferung dieses ausgezeichneten Buches behandelt besonders die Indigofärbung und die Verwendung der Azofarbstoffe.

Stati

Auswärtiger Handel des

(Specialhandel,

Werthe in je 1000 Mark.

(Für 1902 berechnet nach den für

Nr. des Zoll-Tar.	Waarengruppe	Einfuhr			Ausfuhr		
		1902	1901	1900	1902	1901	1900
1	Abfälle	89 700	94 520	96 635	18 290	13 243	17 27
2	Baumwolle und Baumwollenwaaren	417 681	396 413	439 388	335 080	287 268	320 97
3	Blei und Bleiwaaren	10 224	13 816	25 481	15 867	15 271	17 86
4	Bürstenbinder- und Siebmacherwaaren	2 305	2 410	2 652	13 214	13 120	14 19
5	Drogerie-, Apotheker- und Farbewaaren	261 909	267 607	264 178	401 622	361 781	352 67
6	Eisen und Eisenwaaren . . .	54 380	66 555	137 412	627 976	517 259	479 60
7	Erden, Erze, edle Metalle, Asbest u. dgl.	383 123	498 522	502 654	215 427	156 228	226 34
8	Flachs u. a. veget. Spinnstoffe	118 616	108 282	105 631	25 398	29 609	29 25
9	Getreide u. a. Erzeugnisse des Landbaues	1 009 100	986 386	874 281	115 053	121 444	139 13
10	Glas und Glaswaaren . . .	9 660	9 596	10 356	52 266	48 877	46 67
11	Haare; Federn; Borsten . .	53 479	47 861	58 538	38 545	32 657	32 49
12	Häute und Felle	231 105	213 818	224 133	122 127	120 313	103 16
13	Holz und andere Schnitzstoffe .	247 159	262 208	324 588	132 406	131 207	140 99
14	Hopfen	5 066	12 962	7 069	22 861	14 598	25 28
15	Instrumente, Maschinen, Fahrzeuge	58 428	77 311	109 709	278 233	279 978	315 97
16	Kalender	478	484	544	1 299	1 055	74
17	Kautschuk und Guttapercha .	68 569	60 017	85 853	52 781	44 770	62 90
18	Kleider, Leibwäsche, Putzwaaren	13 059	12 081	12 033	165 946	162 099	141 90
19	Kupfer u. dgl. und Waaren daraus	137 514	113 551	158 447	136 911	123 789	137 39
20	Kurze Waaren, Quincaillerien .	36 704	37 369	41 587	180 278	177 660	189 40

1) Für Weizen, Roggen, Hafer, Gerste, Mais, Weizenmehl, Roggenmehl, Rohzucker

tik.

eutschen Zollgebietes.

gl. J. 1901, 624.)

Mengen in t:

901 festgestellten Einheitswerthen [1]).

Einfuhr			Ausfuhr		
1902	1901	1900	1902	1901	1900
1 108 600	1 186 360	1 156 898	177 726	133 830	154 270
415 187	396 032	385 261	115 823	99 731	106 166
39 306	53 267	70 898	40 938	39 212	36 894
993	1 139	1 092	2 195	2 121	2 266
1 205 589	1 219 889	1 144 554	904 941	889 550	834 229
268 918	400 657	983 112	3 309 020	2 347 241	1 548 558
7 314 330	7 571 286	7 628 892	5 542 158	5 187 990	5 915 144
271 233	242 464	226 585	49 327	55 082	60 564
7 323 362	7 251 454	6 538 134	783 399	852 739	951 360
10 562	10 404	13 119	139 238	129 720	136 792
15 589	14 068	16 778	5 463	5 006	5 129
132 735	127 077	132 686	62 693	60 948	48 643
4 490 678	5 072 869	5 618 843	628 232	602 292	615 086
2 723	6 981	2 716	10 298	6 590	9 648
89 929	107 713	145 674	269 313	289 413	295 601
171	173	194	382	310	219
16 790	14 683	15 086	11 525	9 689	9 723
494	448	452	10 736	10 406	10 993
89 799	73 449	98 960	62 637	59 874	64 415
894	900	953	40 081	40 274	40 053

und gewaschene u. dgl. Wolle sind besondere Einheitswerthe benutzt worden.

Werthe in je 1000 Mark.

Nr. des Zoll-Tar.	Waarengruppe	Einfuhr			Ausfuhr		
		1902	1901	1900	1902	1901	1900
21	Leder und Lederwaaren	55 287	56 196	54 069	146 694	137 147	152 544
22	Leinengarn, Leinwand u. and. Leinenwaaren	26 990	30 548	33 229	37 171	33 684	35 180
23	Lichte	194	271	126	809	805	826
24	Literarische und Kunstgegenstände	43 574	43 537	43 733	189 754	176 719	156 819
25	Material-, Spezerei-, Konditorwaaren	679 341	719 255	735 878	421 153	350 775	384 214
26	Oel, anderweitig nicht genannt, und Fette	235 758	249 826	227 148	47 543	42 299	37 041
27	Papier und Pappwaaren	16 399	21 697	18 074	122 172	103 782	119 836
28	Pelzwerk (Kürschnerarbeiten)	2 413	1 997	2 381	6 969	6 972	8 448
29	Petroleum	94 656	91 975	107 077	1 772	1 713	2 143
30	Seide und Seidenwaaren	186 113	169 697	173 275	180 031	164 743	166 592
31	Seife und Parfümerien	2 706	2 438	2 068	17 917	17 015	16 432
32	Spielkarten	9	7	15	282	354	311
33	Steine und Steinwaaren	45 818	45 009	52 750	40 974	36 803	45 828
34	Steinkohlen, Braunkohlen, Koks	178 945	179 966	218 879	289 189	272 761	283 716
35	Stroh- und Bastwaaren	8 394	8 159	9 789	4 382	4 111	4 334
36	Theer; Pech; Harze; Asphalt	29 970	32 409	37 132	9 792	9 927	11 231
37	Thiere und thierische Producte	205 463	187 892	183 238	16 838	16 982	14 856
38	Thonwaaren	7 582	7 691	9 995	78 201	75 626	73 688
39	Vieh	188 332	154 749	145 821	15 592	16 505	18 365
40	Wachstuch, Wachsmousselin u. dgl.	884	931	968	2 287	1 975	2 139
41	Wolle u. dgl. u. Waaren daraus	453 030	385 995	462 057	363 382	336 351	367 795
42	Zink und Zinkwaaren	9 187	7 728	9 936	37 245	31 010	33 930
43	Zinn und Zinnwaaren	32 663	30 601	34 185	13 308	10 867	11 325
—	Unvollständig angemeldete Waaren	—	—	—	11 674	11 494	10 729
		5 711 967	5 710 338	6 042 992	5 006 711	4 512 646	4 752 601
	Darunter Edelmetalle	179 998	289 103	277 378	138 516	81 198	141 220
	Bleiben für alle übrigen Artikel	5 531 969	5 421 235	5 765 614	4 868 195	4 431 448	4 611 381

Mengen in t:

Einfuhr 1902	Einfuhr 1901	Einfuhr 1900	Ausfuhr 1902	Ausfuhr 1901	Ausfuhr 1900
9 628	9 936	10 888	20 498	18 784	19 755
16 034	18 565	20 986	22 582	20 292	22 388
194	271	148	578	575	551
6 503	6 251	6 187	21 495	20 578	20 574
1 523 266	1 336 319	1 307 914	1 945 500	1 848 137	1 789 087
774 999	825 788	780 980	206 827	185 679	176 203
46 221	79 623	54 850	285 925	187 733	217 108
646	518	602	642	632	703
1 143 352	1 118 244	1 120 648	13 196	12 993	17 507
7 495	6 513	6 446	6 987	6 319	6 586
2 129	1 822	1 644	9 732	8 915	9 088
2	2	4	94	118	111
1 029 640	1 087 777	1 246 047	642 307	645 943	724 678
14 865 236	15 000 573	16 064 817	19 022 042	17 928 352	18 118 851
2 142	2 024	2 276	1 682	1 335	1 663
253 172	276 530	286 345	93 650	97 596	99 652
207 041	187 585	190 062	12 981	13 158	12 873
164 546	179 250	233 923	403 097	362 464	427 106
224 136	179 679	161 923	18 349	19 495	15 242
449	471	461	1 249	1 082	1 136
225 519	201 093	196 680	85 536	80 517	76 970
26 219	21 743	24 587	89 568	73 010	70 954
13 881	13 016	12 583	4 255	3 405	3 218
—	—	—	4 817	4 365	3 988
43 340 340	44 304 856	45 911 799	35 029 716	32 363 494	32 681 746
1 196,9	1 279,4	1 204,4	438,0	380,7	363,3
43 339 142	44 303 577	45 009 594	35 029 278	32 363 113	32 681 383

Für die einzelnen Posten von Nr. 5 ergeben sich folgende Werthe (je 1000 Mark):

Waarengattung	Einfuhr			Ausfuhr		
	1902	1901	1900	1902	1901	1900
Aether aller Art	3	4	5	643	429	588
Celloidin, Collodium	2	2	1	56	48	330
Oele, ätherische, nicht besonders genannt	5 088	5 192	5 631	5 015	4 658	4 634
Blei-, Farben-, Pastellstifte u. dgl.	368	358	317	5 232	5 029	4 930
Chloroform	4	3	2	148	150	154
Essenzen u. dgl.	156	167	169	323	237	258
Kartoffelfuselöl	0	0	—	142	115	115
Lacke, Lackfirnisse, Schellackkitt	1 601	1 637	1 530	3 215	2 824	2 557
Malerfarben und Waschfarben, Tusche	149	124	160	2 164	2 115	3 678
Ultramarin	42	43	50	2 214	2 103	2 186
Wachholderöl, Rosmarinöl	52	64	63	41	25	23
Zündhölzer, Zündkerzchen	129	231	140	795	846	850
Kali-Blutlaugensalz	20	5	6	865	621	509
Cyankalium	5	3	3	5 700	3 655	2 609
Natron-Blutlaugensalz	15	9	43	248	171	155
Oxalsäure, oxalsaures Kali	0	0	2	2 060	1 911	1 714
Oelfirniss	304	280	240	318	354	325
Aetzkali	15	58	99	5 522	5 957	6 151
Aetznatron	22	56	989	1 271	1 108	430
Alaun; Thonerde, schwefelsaure u. dgl.	21	16	13	2 924	2 681	2 526
Barytweiss	0	0	0	321	304	299
Buchdrucker-, Kupferdruckerschwärze	30	28	35	1 725	1 853	1 747
Chlorkalk	6	14	46	3 266	3 598	2 855
Farbholzextracte	2 223	1 936	2 372	905	715	857
Gelatine, Cylinderlack	262	167	200	1 875	1 963	2 183
Hausenblase	236	201	204	71	73	108
Kitte	16	16	21	29	28	26
Leim, Leimgallerte	1 762	1 655	2 144	3 651	3 334	3 960
Russ und Russbutten	408	456	634	747	815	919
Siegellack	17	19	17	119	114	125
Sprengstoffe, nicht anderweit genannt	109	80	46	6 107	6 434	4 493
Tinte, Tintenpulver	189	143	152	585	537	554
Wagenschmiere ohne Mineralöl	3	4	5	52	58	67
Wichse	58	67	70	439	402	334
Zündwaaren	73	61	73	1 138	895	1 182
Natron, doppelkohlensaures	12	13	22	219	250	329
Soda, calcinirte	12	18	37	3 311	4 597	4 432
Potasche	633	527	487	4 914	5 449	5 674
Soda, krystallisirte	4	2	2	147	83	84
Wasserglas	14	13	15	364	288	324
Albumin; frisches Eiweiss	1 520	810	825	303	232	211
Alizarin	231	34	41	15 783	16 163	11 167

Waarengattung	Einfuhr			Ausfuhr		
	1902	1901	1900	1902	1901	1900
Alkaloide	7 359	4 642	2 534	8 921	5 797	4 272
Aloë	90	80	55	50	42	88
Ammoniak, kohlensaures u. dgl.	1 270	1 635	1 142	1 675	1 598	1 598
Ammoniak, schwefelsaures	9 295	9 770	4 852	1 264	2 165	510
Anilinöl, Anilinsalze u. dgl.	1 162	1 125	1 117	15 171	11 962	11 352
Anilin- u. andere Theerfarbstoffe	3 772	3 726	3 816	92 180	79 631	77 289
Anthracen	719	823	1 168	38	0	0
Antifebrin, Acetanilid u. dgl.	1	4	11	73	35	52
Antipyrin, Antipyreticum u. dgl.	259	158	126	771	441	472
Arsenik, weisser	114	124	86	477	313	403
Arsenverbindungen	21	22	31	447	404	395
Barytsalze, nicht bes. genannt	14	11	32	1 174	1 035	871
Chlorbaryum	235	194	337	379	369	333
Benzoësäure	8	5	18	891	549	608
Berliner Blau	69	83	66	1 062	877	936
Bleiweiss	111	131	265	6 484	5 769	6 353
Bleizucker, Bleiessig	35	10	12	598	540	558
Borax, Borsäure	638	786	841	1 049	948	1 187
Brechweinstein u. andere Antimonpräparate	705	651	793	1 335	1 156	1 163
Brom	1	0	0	573	855	716
Bromkalium und andere Brompräparate	61	4	39	1 552	1 082	1 111
Calciumcarbid	2 539	2 143	2 057	29	63	62
Canthariden	68	90	95	34	69	66
Chinarinde	4 763	5 079	4 724	208	181	210
Chinin, Chininpräparate	118	101	225	9 752	8 207	8 316
Chlorcalcium	10	9	9	81	58	79
Chlorkalium	37	65	69	14 969	16 654	16 812
Chlormagnesium	1	1	0	583	636	528
Kali und Natron, chlorsaures	1 090	1 123	1 013	447	422	607
Chromalaun	4	2	1	316	234	215
Kali, chromsaures	245	270	236	509	385	436
Natron, chromsaures	80	80	109	701	846	1 296
Citronensäure, Citronensaft	849	651	647	394	433	401
Cochenille	99	116	113	30	28	55
Dividivi	1 624	1 882	1 611	338	464	336
Eis	215	94	79	141	144	86
Eisenalaun, Eisenbeizen	42	49	106	37	39	46
Eisenoxyd, rothes; Eisenmennige	247	271	279	228	201	137
Erzeugnisse zu Bürsten	3 778	3 736	4 546	1 673	1 278	2 158
Espartogras	84	45	41	9	8	9
Blauholz	2 150	2 456	3 871	572	687	653
Gelbholz	219	164	144	47	51	43
Rothholz	166	120	299	70	65	98
Galläpfel	2 788	3 016	3 956	142	149	215
Gerbsäure	213	112	22	1 988	1 868	2 123
Quebrachoholzextract	1 544	1 765	1 539	3 145	2 459	2 242
Andere Gerbstoffextracte	3 851	4 380	5 267	476	456	552
Glycerin, gereinigtes	1 323	1 715	2 018	1 722	2 131	1 594

Waarengattung	Einfuhr			Ausfuhr		
	1902	1901	1900	1902	1901	1900
Glycerin, rohes	8 041	3 731	5 509	288	119	158
Goldpräparate, Goldsalze	28	51	44	2 678	2 553	2 467
Gummi arabicum, Senegal	4 186	3 565	3 657	2 093	1 500	1 481
Holzgeist	4 092	3 675	3 660	1 335	1 185	994
Indigo	3 687	4 264	4 091	25 100	12 694	9 364
Indigocarmin	11	16	25	70	69	88
Insectenpulver	432	571	447	122	126	106
Jod	3 960	4 779	5 433	458	513	706
Jodkalium u. and. Jodpräparate	187	83	218	2 882	2 749	3 034
Isländisches Moos	114	86	107	14	11	13
Kali u. Kalimagnesia, schwefelsauer	32	82	103	5 649	5 154	5 318
Kalk, holzessigsaurer	2 477	2 716	2 036	8	9	27
Kalk, nicht besonders genannt	198	216	75	77	86	18
Campher	3 910	3 216	3 878	1 893	1 758	1 608
Carbolsäure	1 353	1 191	2 894	2 350	2 238	1 928
Catechu	2 698	2 686	2 236	424	360	450
Knochenasche	107	140	43	121	173	110
Knochenkohle	656	535	593	382	428	369
Knochenmehl	2 820	2 356	2 339	950	1 194	1 492
Knoppern, Eckerdoppern, Valonea	2 384	2 449	2 755	154	141	182
Kohlensäure	63	1	1	337	372	331
Krapp	41	33	43	26	37	26
Kupferfarben	45	42	49	769	550	485
Lackfarben	3	6	3	1 294	925	898
Lakritzensaft	577	610	667	164	192	176
Magnesia, künstl. kohlensaure	17	33	33	133	60	56
Manganpräparate, Mangansalze	313	293	236	767	731	775
Mennige	204	187	253	2 763	2 566	2 707
Milchzucker, Milchsäure	127	156	143	348	235	188
Mineralwasser	2 859	2 319	2 492	8 842	8 170	8 135
Myrobalanen	1 625	1 165	1 363	105	109	123
Naphtalin	917	1 386	980	319	227	217
Natron, schwefelsaures	219	238	284	1 581	1 253	1 108
Natron, schwefligsaures	23	17	20	406	371	464
Nickeloxyd	5	6	2	67	29	25
Opium	1 159	590	420	74	70	64
Orseille, Orseilleextract, Persio, Lakmus	39	26	46	34	37	51
Palmnüsse	299	237	190	88	16	27
Phosphor	840	751	1 048	664	380	494
Pikrinsäure	21	—	0	669	487	870
Quebrachoholz, unzerkleinert	8 879	7 258	7 877	98	155	64
Quercitron	80	107	103	2	16	6
Rhabarberwurzel, getrocknet	243	214	277	139	135	161
Safflor	1	1	1	0	1	0
Salicylsäure, salicyls. Natron	214	144	30	1 345	1 316	1461
Chilesalpeter	79 394	90 027	77 527	2 657	2 426	2 407
Kalisalpeter	737	596	778	3 796	5 241	5 603
Salpetersäure, Salpetersalzsäure	344	363	297	495	456	347

Waarengattung	Einfuhr			Ausfuhr		
	1902	1901	1900	1902	1901	1900
Salzsäure	110	137	163	585	577	594
Schiesspulver	79	49	55	1 611	2 450	6 405
Schwefel	3 280	3 275	3 662	63	68	115
Schwefelkalium, Schwefelnatrium	60	18	20	913	553	492
Schwefelkohlenstoff	7	14	15	54	50	53
Schwefelsäure	1 332	1 110	1 238	2 860	2 571	2 264
Seegras, Seetang	1 122	979	1 123	261	208	226
Silbersalze	168	198	150	1 044	942	876
Steinkohlentheeröle, leichte	2 277	2 317	2 163	778	791	1 048
Süssstoffe, künstliche (Saccharin, Zuckerin, Dulcin u. dgl.)	1 116	651	517	688	795	1 243
Sumach	850	971	901	34	42	53
Superphosphat	6 562	6 442	4 684	5 058	5 147	5 591
Terpentinöl und anderes Harzöl	13 691	14 292	20 002	876	986	1 196
Kupfervitriol	1 050	509	1 090	587	835	884
Eisen- und gemischter Vitriol	24	15	23	131	124	115
Zinkvitriol	0	0	2	33	32	38
Weberkarden (Rauhkarden)	1 482	1 626	1 549	520	497	425
Weinhefe	1 615	1 431	1 641	0	1	12
Weinstein	1 355	1 492	1 905	998	938	894
Weinsäure	363	240	399	2 328	2 136	3 263
Wermuth, getrocknet	11	19	30	1	2	1
Wurmsamen	51	30	58	51	18	39
Zinkasche, Zinkweiss	1 468	1 352	2 046	7 713	6 538	6 858
Lithopon	7	4	3	2 070	1 785	1 513
Zinnober, rother	61	46	52	1 019	1 115	1 113
Zinnpräparate, Zinnsalze	92	78	147	407	438	486
Bronze- und Chromfarben	187	70	87	4 151	3 664	3 677
Druckfarben, bunte	63	72	57	227	169	208
Farbstoffe, Gerbstoffe, Farben	735	827	1 004	1 244	1 038	1 309
Erzeugnisse, zum Gewerbe- oder Medicinalgebrauche, nicht besonders genannt	6 475	6 414	6 448	2 911	2 790	3 127
Bittersalz	1	0	1	275	250	190
Schlempekohle	50	58	5	214	168	140
Präparate, chemische, nicht bes. genannt						
zu technischen Zwecken	7 474	8 002	7 095	19 105	20 940	17 003
zu pharmaceutischen Zwecken	2 903	3 230	2 777	6 626	5 057	7 077
Strontianpräparate	22	123	126	387	256	223
Kreide, geschlemmte	257	267	306	81	72	79
Apothekerwaaren, unvollständig angemeldet	—	—	—	939	1 105	818

Deutschlands Aussenhandel mit einigen für die deutsche Farbenindustrie wichtigen Waaren im letzten Jahrzehnt bespricht Geib (Viertelj. z. Stat. 1902, III, 17).

Autoren-Register.

Sach-Register.

Verzeichniss der Deutschen Reichspatente.